

N° D'ORDRE :  
208

# THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

**J. BROCARD**

1<sup>re</sup> THÈSE. — **HYDRATATION ET HYDROLYSE DES SILICATES ET DES ALUMINATES DE CALCIUM EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE.**

2<sup>e</sup> THÈSE. — **PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.**

Soutenues le 21 Octobre 1947, devant la Commission d'examen :

MM. HACKSPILL    *Président.*

LAFFITTE  
WYART    } *Examineurs.*

LABORATOIRES DU BATIMENT  
ET DES TRAVAUX PUBLICS  
12, RUE BRANCION, PARIS (XV<sup>e</sup>)

—  
1948

# FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen ..... M. J. CABANNES

## PROFESSEURS

|                    |   |                                                   |                     |                                                   |
|--------------------|---|---------------------------------------------------|---------------------|---------------------------------------------------|
| L. BLARINGHEM .... | T | Botanique.                                        | JACQUES BOURCART .. | Géographie physique et Géologie dynamique.        |
| G. JULIA .....     | T | Analyse supérieure et Algèbre supérieure.         | Mme JOLIOT-CURIE..  | T Physique générale et Radioactivité.             |
| C. MAUGUIN .....   | T | Minéralogie.                                      | PLANTEFOL .....     | T Botanique.                                      |
| A. DENJOY .....    | T | Théorie des Fonctions.                            | CABANNES.....       | T Recherches physiques.                           |
| L. LUTAUD .....    | T | Géographie physique et géologie dynamique.        | GRASSÉ.....         | T Zoologie (Évolution des êtres organisés).       |
| E. DARMOIS .....   | T | Enseignement de Physique.                         | PRÉVOST .....       | Chimie organique.                                 |
| ROBERT LÉVY .....  | T | Physiologie comparée.                             | BOULIGAND .....     | T Application de l'analyse à la Géométrie.        |
| HENRI VILLAT ..... | T | Mécanique des fluides et applications.            | CHAUDRON .....      | T Chimie.                                         |
| Ch. JACOB .....    | T | Géologie.                                         | WYART .....         | Minéralogie.                                      |
| P. PASCAL .....    | T | Chimie générale.                                  | TEISSIER .....      | T Zoologie.                                       |
| M. FRÉCHET .....   | T | Calcul des probabilités et Physique mathématique. | MANGENOT .....      | T Biologie végétale.                              |
| Mme RAMART-LUCAS.  | T | Chimie organique.                                 | P. AUGER .....      | T Physique quantique et relativité.               |
| H. BÉGHIN .....    | T | Mécanique physique et expérimentale.              | MONNIER .....       | Physiologie générale.                             |
| FOCH .....         | T | Mécanique expérimentale des fluides.              | PIVETEAU .....      | Géologie.                                         |
| PAUTHENIER.....    | T | Electrotechnique générale.                        | ROCARD .....        | T Physique.                                       |
| DE BROGLIE.....    | T | Théories physiques.                               | H. CARTAN .....     | Calcul différentiel.                              |
| JOB .....          | T | Chimie générale.                                  | SCHAEFFER .....     | T Physiologie des fonctions.                      |
| PRENANT .....      | T | Anatomie et Histologie comparées.                 | LAFFITTE .....      | Chimie (P. C. B.).                                |
| VILLEY .....       | T | Mécanique appliquée.                              | LERAY .....         | Mécanique théorique des fluides.                  |
| COMBES .....       | T | Physiologie végétale.                             | FAVART .....        | Calcul des probabilités et Physique-Mathématique. |
| GARNIER .....      | T | Géométrie supérieure.                             | COULOMB .....       | T Physique du globe.                              |
| PÉRÈS .....        | T | Mécanique rationnelle.                            | Mlle COUSIN .....   | Biologie animale (P. C. B.).                      |
| HACKSPILL .....    | T | Chimie minérale.                                  | CHRÉTIEN.....       | Analyse et mesures chimiques.                     |
| LAUGIER .....      | T | Physiologie générale.                             | DRACH .....         | Évolution des êtres organisés.                    |
| TOUSSAINT .....    | T | Technique aéronautique.                           | CHATELET .....      | T Arithmétique et théorie des nombres.            |
| M. CURIE .....     | T | Physique (P. C. B.).                              | EPHRUSSI.....       | T Génétique.                                      |
| G. RIBAUD .....    | T | Hautes températures.                              | WURMSER .....       | T Biologie physico-chimique.                      |
| CHAZY .....        | T | Mécanique analytique.                             | KASTLER .....       | Physique.                                         |
| H. GAULT .....     | T | Chimie appliquée.                                 | BAUER .....         | T Chimie-Physique.                                |
| CROZE .....        | T | Physique théorique et physique céleste.           | RIVIÈRE .....       | Géologie (P. C. B.).                              |
| DUPONT .....       | T | Théories chimiques.                               | GAUTHERET .....     | Biologie végétale (P. C. B.).                     |
| LANQUINE .....     | T | Géologie structurale et géologie appliquée.       | LUCAS .....         | Physique.                                         |
| VALIRON .....      | T | Calcul différentiel et Calcul intégral.           | Max MORAND .....    | Physique.                                         |
| BARRABÉ.....       | T | Géologie structurale et géologie appliquée.       | ARNULF .....        | Optique appliquée.                                |
| VAVON .....        | T | Analyse et mesures chimiques.                     | A. THOMAS .....     | Zoologie.                                         |
| G. DARMOIS .....   | T | Mathématiques générales.                          | SOLEILLET .....     | Physique.                                         |
| CHATTON .....      | T | Biologie maritime.                                | FORTER .....        | Mécanique expérimentale des fluides.              |
| AUBEL.....         | T | Chimie biologique.                                | DANJON .....        | T Astronomie.                                     |
|                    |   |                                                   | FROMAGEOT.....      | Chimie biologique.                                |
|                    |   |                                                   | LAPORTE .....       | Physique générale et Radioactivité.               |

Secrétaire ..... Ch. MONIER

## FACULTÉ DES SCIENCES

Nom du Candidat : **BROCARD.**

Prénoms : **Jacques - Guilherme - Gérard.**

Date de la soutenance : **21 Octobre 1947.**

Numéro d'ordre : **208.**

1

**BROCARD (Jacques).** —  
Hydratation et hydrolyse des  
silicates et des aluminates de  
calcium en fonction de la tempé-  
rature. Paris, *Institut Technique  
du Bâtiment*, 1948, in-4° carré,  
36 p., 24 fig.

*Thèse Ing. Doct. Paris, 1948. N° 208.*

2

**BROCARD (Jacques).** —  
Hydratation et hydrolyse des  
silicates et des aluminates de  
calcium en fonction de la tempé-  
rature. Paris, *Institut Technique  
du Bâtiment*, 1948, in-4° carré,  
36 p., 24 fig.

*Thèse Ing. Doct. Paris, 1948. N° 208.*

3

**BROCARD (Jacques).** —  
Hydratation et hydrolyse des  
silicates et des aluminates de  
calcium en fonction de la tempé-  
rature. Paris, *Institut Technique  
du Bâtiment*, 1948, in-4° carré,  
36 p., 24 fig.

*Thèse Ing. Doct. Paris, 1948. N° 208.*

4

**BROCARD (Jacques).** —  
Hydratation et hydrolyse des  
silicates et des aluminates de  
calcium en fonction de la tempé-  
rature. Paris, *Institut Technique  
du Bâtiment*, 1948, in-4° carré,  
36 p., 24 fig.

*Thèse Ing. Doct. Paris, 1948. N° 208.*

5

**BROCARD (Jacques).** —  
Hydratation et hydrolyse des  
silicates et des aluminates de  
calcium en fonction de la tempé-  
rature. Paris, *Institut Technique  
du Bâtiment*, 1948, in-4° carré,  
36 p., 24 fig.

*Thèse Ing. Doct. Paris, 1948. N° 208.*



N<sup>o</sup> D'ORDRE :  
208

# THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

**J. BROCARD**

1<sup>re</sup> THÈSE. — **HYDRATATION ET HYDROLYSE DES SILICATES ET DES ALUMINATES DE CALCIUM EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE.**

2<sup>e</sup> THÈSE. — **PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.**

**Soutenues le 21 Octobre 1947, devant la Commission d'examen :**

**MM. HACKSPILL** *Président.*

**LAFFITTE**  
**WYART** } *Examineurs.*

LABORATOIRES DU BATIMENT  
ET DES TRAVAUX PUBLICS  
12, RUE BRANCION, PARIS (XV<sup>e</sup>)

1948

A MES PARENTS

A MA FEMME

A M. HENRI LAFUMA



*Ces recherches, destinées à préciser les phénomènes qui accompagnent la prise et le durcissement des ciments aux températures élevées, dans le cas de l'étuvage des bétons par exemple, ont été poursuivies sous la direction de M. LAFUMA, Professeur au Conservatoire National des Arts et Métiers, à qui je suis heureux d'exprimer toute ma reconnaissance pour les conseils éclairés qu'il n'a cessé de me prodiguer tout au long de ce travail.*

*Je prie M. HACKSPILL, Membre de l'Institut, qui a bien voulu prendre quelque intérêt à ces recherches, et qui m'a fait l'honneur de communiquer certains de mes résultats à l'Académie des Sciences, de bien vouloir accepter l'expression de ma respectueuse gratitude.*

*Je remercie M. L'HERMITE, Directeur des Laboratoires du Bâtiment et des Travaux Publics, pour les marques d'encouragement qu'il a bien voulu me donner.*

*Je remercie également M. GUINIER qui, avec une grande amabilité, m'a fait bénéficier de son expérience des questions si complexes de l'analyse radiocristallographique.*

N° D'ORDRE :  
208

---

# THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

**J. BROCARD**

---

1<sup>re</sup> THÈSE. — **HYDRATATION ET HYDROLYSE DES SILICATES ET DES ALUMINATES DE CALCIUM EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE.**

2<sup>e</sup> THÈSE. — **PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.**

**Soutenues le 21 Octobre 1947, devant la Commission d'examen :**

**MM. HACKSPILL** *Président.*

|                 |   |                    |
|-----------------|---|--------------------|
| <b>LAFFITTE</b> | } | <i>Examineurs.</i> |
| <b>WYART</b>    |   |                    |

---

LABORATOIRES DU BATIMENT  
ET DES TRAVAUX PUBLICS  
12, RUE BRANCION, PARIS (XV<sup>e</sup>)

A MES PARENTS

A MA FEMME

A M. HENRI LAFUMA

*Ces recherches, destinées à préciser les phénomènes qui accompagnent la prise et le durcissement des ciments aux températures élevées, dans le cas de l'étuvage des bétons par exemple, ont été poursuivies sous la direction de M. LAFUMA, Professeur au Conservatoire National des Arts et Métiers, à qui je suis heureux d'exprimer toute ma reconnaissance pour les conseils éclairés qu'il n'a cessé de me prodiguer tout au long de ce travail.*

*Je prie M. HACKSPILL, Membre de l'Institut, qui a bien voulu prendre quelque intérêt à ces recherches, et qui m'a fait l'honneur de communiquer certains de mes résultats à l'Académie des Sciences, de bien vouloir accepter l'expression de ma respectueuse gratitude.*

*Je remercie M. L'HERMITE, Directeur des Laboratoires du Bâtiment et des Travaux Publics, pour les marques d'encouragement qu'il a bien voulu me donner.*

*Je remercie également M. GUINIER qui, avec une grande amabilité, m'a fait bénéficier de son expérience des questions si complexes de l'analyse radiocristallographique.*

**HYDRATATION ET HYDROLYSE  
DES SILICATES ET DES ALUMINATES  
DE CALCIUM  
EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE**

PAR

**M. J. BROCARD**

INGÉNIEUR-DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

CHEF DU LABORATOIRE DE CHIMIE AUX LABORATOIRES DU BATIMENT ET DES TRAVAUX PUBLICS

LABORATOIRES DU BATIMENT ET DES TRAVAUX PUBLICS

TABLE DES MATIÈRES

|                                                                                                               | Pages. |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| CHAPITRE PREMIER. — Généralités.....                                                                          | 3      |
| <i>Les constituants des ciments.....</i>                                                                      | 3      |
| <i>Hydratation des constituants anhydres. Prise et durcissement.....</i>                                      | 4      |
| CHAPITRE II. — Méthodes analytiques.....                                                                      | 7      |
| CHAPITRE III. — Résultats expérimentaux.....                                                                  | 7      |
| I. Action de l'eau sur les aluminates de calcium anhydres en fonction de la température.....                  | 7      |
| A) Aluminate monocalcique : $\text{Al}^2\text{O}^3 \cdot \text{CaO}$ .....                                    | 7      |
| B) Aluminate tricalcique : $\text{Al}^2\text{O}^3 \cdot 3\text{CaO}$ .....                                    | 13     |
| C) Aluminoferrite tétracalcique : $\text{Al}^2\text{O}^3 \cdot \text{Fe}^2\text{O}^3 \cdot 4\text{CaO}$ ..... | 15     |
| II. Action de l'eau sur les silicates de calcium en fonction de la température.....                           | 18     |
| A) Silicate bicalcique : $\text{SiO}^2 \cdot 2\text{CaO} \beta$ .....                                         | 18     |
| B) Silicate tricalcique $\text{SiO}^3 \cdot 3\text{CaO}$ .....                                                | 20     |
| III. Action de l'eau sur les constituants hydratés en fonction de la température.....                         | 22     |
| A) Aluminate bicalcique hydraté : $\text{Al}^2\text{O}^3 \cdot 2\text{CaO} \cdot 7\text{H}^2\text{O}$ ....    | 22     |
| B) Aluminate tétracalcique hydraté $\text{Al}^2\text{O}^3 \cdot 4\text{CaO} \cdot 12\text{H}^2\text{O}$ ....  | 23     |
| C) Aluminate tricalcique cubique : $\text{Al}^2\text{O}^3 \cdot 3\text{CaO} \cdot 16\text{H}^2\text{O}$ ....  | 24     |
| D) Silicate monocalcique hydraté : $\text{SiO}^2 \cdot \text{CaO} \cdot 2,5\text{H}^2\text{O}$ ...            | 27     |
| CHAPITRE IV. — Conclusions : Applications à la chimie des ciments .                                           | 28     |
| 1 <sup>o</sup> Ciments alumineux.....                                                                         | 29     |
| 2 <sup>o</sup> Ciments à prise rapide.....                                                                    | 29     |
| 3 <sup>o</sup> Ciments artificiels.....                                                                       | 30     |
| BIBLIOGRAPHIE.....                                                                                            | 31     |

## CHAPITRE PREMIER

## GÉNÉRALITÉS

L'étude de l'action de l'eau sur les silicates et les aluminates de calcium est un chapitre important de la chimie des ciments.

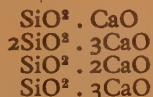
L'explication des phénomènes de prise et de durcissement, ainsi que l'étude des décompositions par les eaux pures ou salines, mettent en évidence l'intérêt de telles études.

## LES CONSTITUANTS DES CEMENTS

Les ciments se composent essentiellement des différentes variétés de silicates et d'aluminates de calcium.

## 1. Silicates de calcium.

Le diagramme dressé par RANKIN met en évidence les quatre composés suivants :



Le métasilicate  $\text{SiO}^2 \cdot \text{CaO}$  existe sous deux formes : la wollastonite  $\beta$  ou naturelle, et la wollastonite  $\alpha$  artificielle. Généralement, on ne rencontre pas ce composé dans les ciments.

Le sesquisilicate  $2\text{SiO}^2 \cdot 3\text{CaO}$  se présente en grains arrondis, probablement orthorhombiques ; il se dissocie à  $1475^\circ \text{C}$ .

Le silicate bicalcique  $\text{SiO}^2 \cdot 2\text{CaO}$  existe sous trois formes :  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ .

La variété  $\alpha$  est stable aux hautes températures et la variété  $\gamma$  est stable à la température ordinaire. La forme intermédiaire  $\beta$  conservée par trempe à la température ordinaire, est un constituant important des ciments.

Le silicate tricalcique  $\text{SiO}^2 \cdot 3\text{CaO}$  mis en évidence par le diagramme de RANKIN, a été découvert en 1887 par LE CHATELIER ; toutefois la difficulté de sa préparation a longtemps fait nier son existence.

LE CHATELIER l'a obtenu, pour la première fois, par décomposition du chlorosilicate de chaux par la vapeur d'eau à une température supérieure à  $450^\circ \text{C}$  :



Le silicate tricalcique se décompose avant de fondre, ce qui exclut son mode de préparation par fusion. On peut, toutefois, l'obtenir par chauffages répétés des cons-

tituants à  $1400^\circ \text{C}$  ; il se forme d'abord du silicate bicalcique qui fixe peu à peu la troisième molécule de chaux.

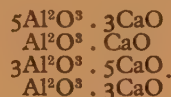
Le silicate tricalcique est le constituant principal des ciments artificiels.

## 2. Aluminates de calcium.

L'aluminate monocalcique a été préparé par différents auteurs : EBELMEN, PÉLOUZE, SAINTE-CLAIRE DEVILLE, FRÉMY, LE CHATELIER, DUFAY.

TISSIER et LE CHATELIER ont admis l'existence du composé :  $2\text{Al}^2\text{O}^3 \cdot 3\text{CaO}$ , FRÉMY celle de l'aluminate  $\text{Al}^2\text{O}^3 \cdot 2\text{CaO}$ .

L'aluminate tricalcique  $\text{Al}^2\text{O}^3 \cdot 3\text{CaO}$  a été préparé par TISSIER, FRÉMY, LÖEWIG, LE CHATELIER, ALLEN et ROGERS. Enfin, SHEPERD et RANKIN ont dressé le diagramme du système binaire chaux-alumine, qui met en évidence la formation des quatre composés définis :



Ces résultats ont été confirmés par les travaux de RANKIN et WRIGHT, HANSEN, DYKERHOFF, ASHTON et BOGUE.

Le penta-aluminate tricalcique  $5\text{Al}^2\text{O}^3 \cdot 3\text{CaO}$  existe sous deux formes allotropiques : une forme stable fondant à  $1720^\circ \text{C}$ , et une forme instable sans point de fusion défini.

L'aluminate monocalcique  $\text{Al}^2\text{O}^3 \cdot \text{CaO}$  s'obtient facilement par chauffage des constituants ; il fond à  $1600^\circ \text{C}$ . C'est le constituant principal du ciment alumineux.

Le trialuminate pentacalcique  $3\text{Al}^2\text{O}^3 \cdot 5\text{CaO}$  existe sous une forme stable  $\alpha$  qui fond à  $1445^\circ \text{C}$  et sous une forme instable  $\alpha'$  sans point de fusion et de transformation définie.

L'aluminate tricalcique  $\text{Al}^2\text{O}^3 \cdot 3\text{CaO}$  se prépare par chauffage des constituants ; il se décompose avant de fondre à  $1515^\circ \text{C}$ . C'est le constituant principal des ciments à prise rapide ; on le rencontre également dans les ciments artificiels.

On voit donc que les ciments se composent principalement de silicate tricalcique, de silicate bicalcique  $\beta$ , d'aluminate tricalcique, auxquels il convient d'ajouter : l'aluminoferrite de calcium  $\text{Al}^2\text{O}^3 \cdot \text{Fe}^2\text{O}^3 \cdot 4\text{CaO}$ , les ferrites mono et bicalciques, ainsi que les combinaisons ternaires :  $\text{SiO}^2 \cdot \text{Al}^2\text{O}^3 \cdot 2\text{CaO}$  (gehlénite) et  $\text{SiO}^2 \cdot \text{Al}^2\text{O}^3 \cdot 3\text{CaO}$ .

## HYDRATATION DES CONSTITUANTS ANHYDRES PRISE ET DURCISSEMENT

En présence d'eau, les constituants anhydres instables s'hydratent pour donner naissance à de nouveaux constituants hydratés stables, au cours d'un phénomène complexe qui englobe ce que l'on a coutume d'appeler : *la prise et le durcissement*. C'est Henry LE CHATELIER qui donna pour la première fois, en 1887, une explication rationnelle de ce phénomène. Cette théorie émise il y a 60 ans, simplement corrigée dans quelques détails, est aujourd'hui universellement admise.

En présence d'une quantité d'eau insuffisante pour les dissoudre complètement, les constituants anhydres instables se dissolvent jusqu'à saturation; la solution est alors sursaturée par rapport aux constituants hydratés stables qui cristallisent. C'est cette première cristallisation, accompagnée d'une brusque discontinuité dans la viscosité de la pâte qui constitue le *début de prise*. La continuation du processus d'hydratation, accompagnée du feutrage et de la soudure des individus cristallins formés constitue le *durcissement*.

### 3. Action de l'eau sur les silicates de calcium.

LE CHATELIER a montré que les silicates :  $\text{SiO}_2 \cdot 3\text{CaO}$  et  $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{CaO}$  s'hydratent avec formation de silicate monocalcique hydraté suivant les équations :



Ce savant a également étudié l'action de l'eau sur le silicate monocalcique hydraté formé. Le composé s'hydrolyse suivant un équilibre invariant et la limite indiquée par LE CHATELIER est 0,052 g de chaux par litre.

Les travaux de LERCH et BOGUE, de THORVALDSON et VIGFUSSEN concluent également à l'existence d'un silicate monocalcique hydraté. Toutefois, KÜHL, confirmant les indications de LE CHATELIER, a montré que la composition du silicate hydraté dépend de la concentration en chaux de la solution au contact de laquelle il se trouve. En présence d'eau de chaux saturée, la composition serait voisine de  $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{CaO} \cdot \text{Aq}$ .

JOLIBOIS et CHASSEVENT admettent qu'au début de l'hydratation, il y a adsorption de la chaux par la silice, et formation d'un précipité gélatineux, qui n'est pas initialement un composé défini. En déterminant la concentration en chaux des solutions obtenues en agitant dans l'eau une quantité fixe de silice et des quantités de chaux variables, ces auteurs ont obtenu un palier qui correspond à une concentration de 60 mg/l pour les mélanges qui contiennent moins de chaux que de silice. Ce palier met en évidence l'existence du silicate monocalcique hydraté. Pour les solutions plus concentrées, on remarque bien que la chaux est fixée peu à peu par le solide, mais les auteurs n'observent pas la formation d'autre composé défini, ce qui leur fait dire que cette fixation de la chaux est due simplement à un entraînement superficiel. Les spectres de rayons X montrent, en outre, que le gel initial se transforme rapidement en silicate cristallisé.

### 4. Action de l'eau sur les aluminates de calcium.

a) *Aluminate* :  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO}$ .

En présence d'eau, l'aluminate monocalcique  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO}$  donne une solution sursaturée qui laisse déposer des cristaux biréfringents et de l'alumine amorphe. Le phénomène a été étudié par NORTH, KLEIN et PHILLIPS, et plus récemment par LAFUMA et L. WELLS.

NORTH et LAFUMA admettent la formation d'aluminate bicalcique hydraté hexagonal :



LAFUMA a montré que l'aluminate bicalcique hydraté est décomposé par l'eau et qu'à la température ordinaire les limites d'hydrolyse sont les suivantes :

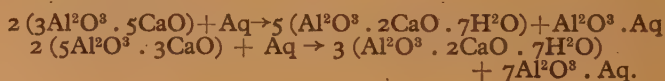


KLEIN et PHILLIPS, L. WELLS trouvent qu'il y a formation d'aluminate tricalcique  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaO} \cdot \text{Aq}$ .

b) *Aluminates* :  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{CaO}$  et  $5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaO}$ .

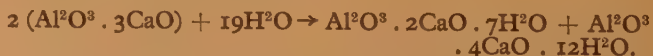
L'action de l'eau sur les aluminates 3 : 5 et 5 : 3 étudiée respectivement par LAFUMA et L. WELLS, a montré qu'il se forme un aluminate hydraté analogue à celui obtenu par hydratation de l'aluminate monocalcique.

On aurait donc :



c) *Aluminate* :  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaO}$ .

Au cours de l'hydratation de l'aluminate tricalcique, il se forme des cristaux ayant les mêmes caractéristiques optiques que celles de l'aluminate hydraté résultant de l'action de l'eau sur les aluminates  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO}$  —  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{CaO}$  et  $5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaO}$  mais il n'apparaît pas d'alumine libre, ce qui semblerait confirmer l'opinion de KLEIN et PHILLIPS sur la formation d'aluminate tricalcique hydraté. Toutefois, en interprétant les résultats de NORTH, LAFUMA a pensé qu'il y avait formation d'aluminate tétracalcique hydraté; comme il n'y a pas d'alumine libre, il doit donc se former un aluminate hydraté moins riche en chaux que le tricalcique.



L'aluminate tétracalcique a été étudié par LE CHATELIER et par LAFUMA. Cet aluminate est décomposé par l'eau; à la température ordinaire la limite d'hydrolyse est égale à 1,08 g de  $\text{CaO}$  par litre, il n'y a pas d'alumine en solution.

Il est à noter que les chercheurs américains, après avoir longtemps admis la formation de l'aluminate tricalcique hexagonal, semblent avoir révisé leur opinion, et dans leur dernier travail, L. WELLS et ses collaborateurs caractérisent la formation des aluminates hexagonaux bi-et tétracalciques et vont même jusqu'à nier l'existence de l'aluminate tricalcique, qu'ils tiennent pour un mélange équimoléculaire des deux espèces. Nous verrons, au cours de ce travail, ce qu'il faut penser de ces différentes hypothèses.

TRAVERS et SCHENOUTKA ont préparé d'autres variétés d'aluminates de calcium hydratés, mais leur travail, très intéressant quant à l'étude générale des aluminates, l'est beaucoup moins au point de vue de la chimie des liants hydrauliques, les auteurs ne s'étant pas placés dans les conditions normales d'application des ciments.

d) *Aluminoferrite* :  $Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3 \cdot 4CaO$ .

LERCH et BOGUE qui ont étudié l'hydratation de l'aluminoferrite, trouvent qu'il y a formation d'aluminate tricalcique cubique et de ferrite de calcium hydraté amorphe.

Récemment L. WELLS, FLINT et MC MUEDE ont repris cette étude.

En agitant 100 g d'aluminoferrite dans 2 l d'eau distillée, ils obtiennent une solution sursaturée (fig. 1) qui laisse déposer des cristaux hexagonaux en même temps qu'un gel rougeâtre de ferrite de calcium hydraté. Il n'y a jamais de fer en solution.

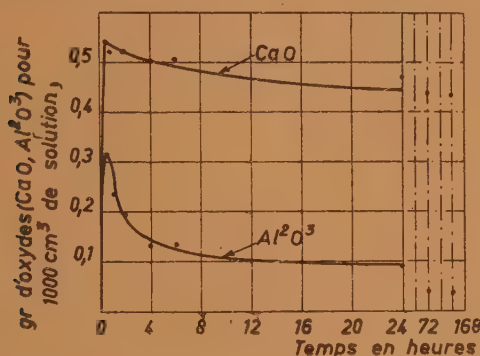


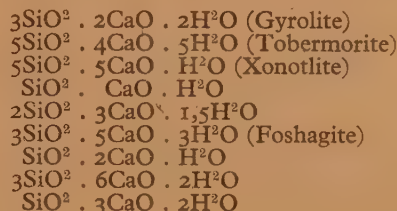
FIG. 1.

Au bout d'un certain temps, la concentration en chaux de la solution est de 1,087 g/l. Les auteurs signalent le fait sans remarquer que ce chiffre correspond à la limite de décomposition de l'aluminate tétracalcique. Puis il y a transformation en aluminate tricalcique cubique :  $Al_2O_3 \cdot 3CaO \cdot 6H_2O$ . Au bout de 10 ans cette transformation est complète.

D'après les mêmes auteurs, l'hydratation en présence d'une faible quantité d'eau ne donnerait pas le même résultat ; l'aluminate hydraté contiendrait alors du fer en solution solide.

##### 5. Influence de la température sur l'hydratation des silicates et aluminates de calcium.

KEEVIL et THORVALDSON, en traitant les silicates bi- et tricalciques à l'autoclave, ont obtenu des cristaux orthorhombiques de silicate bicalcique hydraté :  $SiO_2 \cdot 2CaO \cdot H_2O$  et des aiguilles prismatiques de silicate tricalcique hydraté  $SiO_2 \cdot 3CaO \cdot 2H_2O$ . Plus récemment, FLINT, MC MURDIE et WELLS ont préparé sous pression et à haute température, au moyen d'une bombe spéciale, la gamme des silicates hydratés suivants :



Le traitement à l'autoclave des aluminates de calcium anhydres a également fait l'objet de nombreuses études. Des travaux de KLEIN et PHILLIPS, de THORVALDSON, GRACE et VIGFUSSEN, de MATHER et THORVALDSON, d'ALLEN et ROGERS, de WELLS, de NAGAI, qui tous ont opéré à l'autoclave, on peut conclure que le seul aluminate stable dans ces conditions est l'aluminate cubique  $Al_2O_3 \cdot 3CaO \cdot 6H_2O$  et que les combinaisons intermédiaires qui peuvent se former évoluent très rapidement vers cette dernière forme.

En opérant à la pression ordinaire, LAFUMA a montré l'influence de la température sur l'évolution des aluminates hexagonaux vers la forme cubique. LAFUMA a remarqué également que l'évolution de l'aluminate tétracalcique, dont l'eau mère est saturée en chaux, est beaucoup plus rapide que celle de l'aluminate bicalcique qui a une eau mère relativement pauvre : 0,16 g de CaO par litre.

Il est à noter que cette évolution se manifeste même à la température ambiante ; elle est alors relativement lente, de sorte que le seul aluminate stable, quelles que soient les conditions de concentration et de température, doit être l'aluminate tricalcique cubique.

MATHER et THORVALDSON ont étudié l'hydratation de l'aluminoferrite de calcium à l'autoclave. En opérant à 190 et 300° C les auteurs ont observé que l'aluminoferrite absorbait rapidement sept molécules d'eau ; comme l'analyse aux rayons X ne met en évidence que l'aluminate cubique il est à supposer qu'il se forme également un gel amorphe de ferrite monocalcique hydraté. Ce gel est d'ailleurs lentement décomposé, et au bout d'un certain temps, les spectrogrammes de rayons X montrent la formation d'hydroxyde de calcium et d'hématite.

Les produits finaux sont donc :  $Al_2O_3 \cdot 3CaO \cdot 6H_2O$  —  $Ca(OH)_2$  et  $Fe_2O_3$ .

Le ferrite bicalcique traité dans les mêmes conditions absorbe rapidement deux molécules d'eau et il doit y avoir formation du composé amorphe :  $Fe_2O_3 \cdot 2CaO \cdot 2H_2O$  qui évolue lentement vers la formation de  $Ca(OH)_2$  et d'hématite qui, au bout d'un certain temps, sont les seuls produits mis en évidence par l'analyse aux rayons X.

##### 6. Objet de cette étude. Application à la chimie des ciments.

Nous avons vu que LE CHATELIER admet que la cristallisation, qui accompagne le durcissement des ciments, résulte de la différence de solubilité des corps qui disparaissent et de ceux qui se forment pendant la prise.

Dans le cas du plâtre il a même calculé le rapport des solubilités de l'hémihydrate et du dihydrate d'après la formule :

$$\log \frac{S}{S'} = M \int_{T_0}^{T} \frac{Q - Q'}{T^2} dT$$

$S$  = coefficient de solubilité de l'hémihydrate ;  
 $S'$  = — — — du dihydrate ;  
 $Q$  = chaleur moléculaire de dissolution à saturation de l'hémihydrate ;  
 $Q'$  = chaleur moléculaire de dissolution à saturation du dihydrate ;  
 $T$  = température absolue.

Si l'on considère maintenant l'action de la chaleur, on voit combien il serait intéressant de savoir comment ce rapport varie avec la température, car cette valeur est l'un des facteurs principaux de la vitesse de cristallisation des composés hydratés, c'est-à-dire de la vitesse de prise et de durcissement.

Ici deux solutions semblent s'offrir : une solution thermodynamique et une solution chimique.

La thermodynamique permet de prévoir l'action de la température sur la solubilité d'un corps. Si l'on considère en effet la formule :

$$ds = - \left[ \frac{\partial p}{\partial c} \right]_T \cdot \frac{EQ_s}{RT^2} dT$$

dans laquelle :

$s$  = solubilité ;  
 $p$  = pression partielle ;  
 $c$  = concentration ;  
 $E$  = équivalent mécanique de la calorie ;  
 $Q_s$  = chaleur latente moléculaire de dissolution dans la solution saturée ;  
 $R$  = constante des gaz parfaits ;  
 $T$  = température absolue.

$\left[ \frac{\partial p}{\partial c} \right]_T$  est nécessairement positif, il en résulte que  $S$  croît avec la température, si  $Q_s$  est négatif et décroît si  $Q_s$  est positif. L'examen des chaleurs latentes de dissolution des constituants anhydres et hydratés, dans leurs solutions saturées, permettrait de préciser l'évolution du rapport de solubilité, c'est-à-dire de prévoir l'action de la température sur la prise et le durcissement.

La méthode chimique consiste à examiner l'action de l'eau aux différentes températures, sur les constituants des liants hydrauliques.

Dans le cas du plâtre, la figure 2 montre que la solubilité de l'hémihydrate décroît rapidement en fonction de la température, alors que la solubilité du dihydrate n'est pratiquement pas affectée. On voit donc que le rapport de solubilité décroît avec la température, ce qui permet de dire qu'une augmentation de température ralentira la prise du plâtre. C'est effectivement ce qu'on observe.

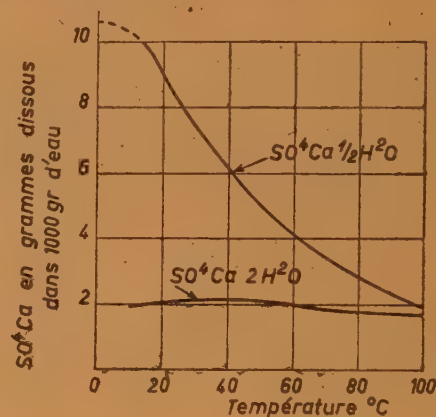


FIG. 2.

Si, dans le cas du plâtre, le choix entre les deux méthodes est possible, il n'en est malheureusement pas de même pour les ciments, car, exception faite de l'aluminate cubique, on ne peut parler de la solubilité des autres constituants.

Il restait donc la méthode chimique et nous nous sommes décidés à étudier systématiquement l'action de l'eau sur les constituants des ciments en fonction de la température, espérant que ces résultats nous permettraient d'interpréter les phénomènes observés au cours de la prise et du durcissement aux températures élevées, comme dans la technique de l'étuvage des bétons par exemple.

## CHAPITRE II

## MÉTHODES ANALYTIQUES

Les substances que nous avons eues à doser au cours de ce travail sont : la chaux, l'alumine et la silice.

La chaux et l'alumine ont été dosées par titrimétrie suivant une méthode mise au point par NORTH et utilisée depuis par de nombreux chercheurs :

A un volume connu de la solution, on ajoute deux gouttes de phénolphthaléine et on dose la chaux par une solution décimale d'acide chlorhydrique ; un précipité d'alumine apparaît alors dans le liquide ; ce précipité est dissous par un excès d'HCl N/10, et l'acide resté libre est dosé à l'aide d'une solution décimale d'hydrate de baryum en présence d'héliantine. On a ainsi l'alumine par différence. Pour la chaux, la méthode est rigoureuse ; pour l'alumine, elle peut donner de petites erreurs, négligeables toutefois dans le cas qui nous occupe.

La silice a été dosée colorimétriquement par formation de l'acide complexe silicomolybdique jaune  $[\text{Si}(\text{M}^2\text{O}^7)^6]\text{H}^8$ . Le dosage n'étant valable que pour la silice cristalloïdale, la difficulté consistait à faire passer la silice colloïdale, résultant de l'hydratation des silicates

de calcium, à l'état cristalloïdal. DIENERT et VANDENBULCKE ont montré qu'il suffit pour détruire l'état colloïdal de la silice de faire chauffer au bain-marie, pendant 1 h, la solution avec du bicarbonate de sodium.

Notre méthode était alors la suivante : 50 cm<sup>3</sup> de solution sont introduits dans une capsule de platine ; on ajoute 0,200 g de bicarbonate de sodium et porte pendant 1 h au bain-marie bouillant. On ajoute 1,5 cm<sup>3</sup> de  $\text{SO}_4\text{H}^2$  6N qui neutralise le bicarbonate et redissout entièrement la silice, on laisse refroidir et ajuste à 50 cm<sup>3</sup>. On ajoute alors 4 cm<sup>3</sup> d'une solution de molybdate d'ammonium à 10 %, on attend 5 mn et on effectue la colorimétrie par comparaisons à des étalons artificiels préparés à partir d'une solution de chromate de potassium.

Nos expériences ont été réalisées à l'aide d'un thermostat à agitation mécanique. Tous les corps étudiés étant susceptibles de se carbonater, nous nous sommes efforcés d'éviter le plus possible les contacts avec l'air ambiant et nous avons utilisé de l'eau distillée exempte d'anhydride carbonique.

## CHAPITRE III

## RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

## I. ACTION DE L'EAU SUR LES ALUMINATES DE CALCIUM ANHYDRES EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE

A) L'aluminate monocalcique :  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO}$ .

Pour éviter la préparation d'aluminate pur toujours difficile, nous avons d'abord commencé nos essais sur du ciment alumineux.

## 1. Essai à 15° C.

20 g de ciment alumineux ont été introduits dans 2 l d'eau distillée, le liquide a été continuellement agité durant les deux premiers jours pour éviter la prise en masse, ensuite l'agitation était arrêtée la nuit. De temps

en temps, 50 cm<sup>3</sup> de solution étaient prélevés pour nous permettre de doser la chaux et l'alumine en solution.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau I et sur la figure 3.

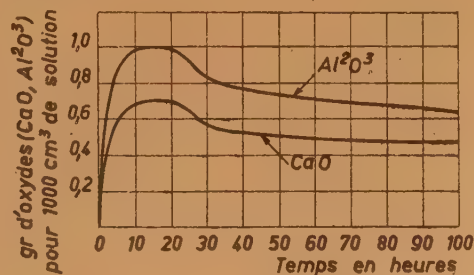


FIG. 3.

TABLEAU I.

| GRAMMES D'OXYDES POUR 1 000 CM <sup>3</sup> DE SOLUTION |      |                                |      |                                |      |                                |      |                                |      |                                |
|---------------------------------------------------------|------|--------------------------------|------|--------------------------------|------|--------------------------------|------|--------------------------------|------|--------------------------------|
| Température<br>(° C)                                    | 15°  |                                | 30°  |                                | 50°  |                                | 70°  |                                | 100° |                                |
| Temps                                                   | CaO  | Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup> | CaO  | Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup> | CaO  | Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup> | CaO  | Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup> | CaO  | Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup> |
| 5 mn ....                                               | —    | —                              | —    | —                              | —    | —                              | —    | —                              | 0,58 | 0,96                           |
| 10 mn ....                                              | 0,11 | 0,14                           | 0,22 | 0,30                           | 0,47 | 0,72                           | 0,69 | 1,04                           | 0,73 | 1,26                           |
| 30 mn ....                                              | 0,21 | 0,31                           | 0,33 | 0,49                           | 0,69 | 0,98                           | 0,85 | 1,27                           | 0,64 | 1,10                           |
| 1 h .....                                               | 0,29 | 0,48                           | 0,49 | 0,70                           | 0,78 | 1,14                           | 0,87 | 1,32                           | 0,49 | 0,88                           |
| 2 h .....                                               | —    | —                              | —    | —                              | —    | —                              | 0,90 | 1,39                           | —    | —                              |
| 5 h .....                                               | 0,56 | 0,86                           | 0,70 | 1,02                           | 0,86 | 1,35                           | 0,86 | 1,29                           | 0,31 | 0,54                           |
| 8 h .....                                               | 0,64 | 0,97                           | 0,77 | 1,14                           | 0,88 | 1,37                           | 0,60 | 0,97                           | 0,29 | 0,50                           |
| 24 h .....                                              | 0,63 | 0,93                           | 0,77 | 1,14                           | 0,75 | 1,18                           | 0,38 | 0,50                           | 0,24 | 0,43                           |
| 30 h .....                                              | 0,56 | 0,81                           | 0,77 | 1,14                           | 0,67 | 1,03                           | 0,35 | 0,46                           | 0,22 | 0,41                           |
| 2 j .....                                               | 0,52 | 0,79                           | 0,77 | 1,14                           | 0,55 | 0,82                           | 0,31 | 0,39                           | —    | —                              |
| 3 j .....                                               | —    | —                              | 0,49 | 0,62                           | 0,44 | 0,61                           | 0,27 | 0,37                           | —    | —                              |
| 4 j .....                                               | 0,49 | 0,65                           | —    | —                              | 0,36 | 0,48                           | —    | —                              | 0,18 | 0,24                           |
| 5 j .....                                               | 0,46 | 0,50                           | 0,36 | 0,37                           | —    | —                              | —    | —                              | —    | —                              |
| 6 j .....                                               | 0,43 | 0,49                           | 0,34 | 0,34                           | 0,25 | 0,39                           | 0,25 | 0,41                           | —    | —                              |
| 7 j .....                                               | 0,41 | 0,46                           | —    | —                              | 0,22 | 0,21                           | 0,24 | 0,30                           | —    | —                              |

On voit qu'il y a d'abord dissolution de l'aluminate anhydre, le maximum de sursaturation a lieu entre 8 et 24 h, puis l'aluminate hydraté précipite et les quantités de chaux et d'alumine en solution vont en décroissant.

La précipitation d'alumine gélatineuse explique la décroissance plus rapide de l'alumine.

Ce qui nous a paru anormal dans cet essai, c'est la discordance flagrante existant entre nos chiffres et ceux obtenus par NORTH et WELLS dans des expériences semblables. Les modes opératoires étant à peu près les mêmes, la différence ne pouvait provenir que du produit de départ. NORTH et WELLS portaient de ciments de laboratoire, c'est-à-dire de produits relativement purs, alors que notre ciment, qui avait une teneur anormale en oxyde ferrique devait contenir une assez grande proportion d'alumino-ferrite, qui, en présence d'eau, se dissout en donnant une solution sursaturée qui contient plus de chaux que d'alumine (fig. 1). De plus, le silicate bicalcique présent s'hydrate avec libération de chaux et ces deux phénomènes expliquent pourquoi, dans notre essai à 15° C, la solution sursaturée a un rapport  $\frac{\text{CaO}}{\text{Al}^{2}\text{O}^{3}}$  beaucoup plus fort que dans les expériences de NORTH et de WELLS. Ceci mis à part, le phénomène a exactement la même allure.

## 2. Essai à 30° C.

L'expérience effectuée à 30° C s'est révélée très intéressante (tableau I, fig. 4). Il y a d'abord dissolution, sensiblement plus rapide qu'à 15° C. Au bout de 8 h, on atteint le maximum de sursaturation, nous avons constaté alors avec surprise que la sursaturation se conservait pendant 2 j sans qu'il y ait cristallisation.

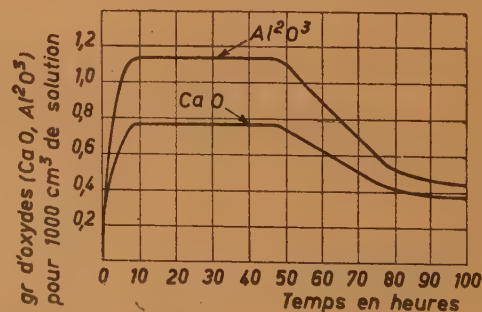


FIG. 4.

Après 2 j, la cristallisation commence et elle est alors plus rapide qu'à 15° C, comme l'attestent les chiffres du tableau I.

Le phénomène de non-cristallisation est difficile à interpréter. Nous avons pensé tout d'abord que 30° C était la température de transition entre les deux formes d'aluminate hydraté : aluminat hexagonal et aluminat cubique, et que la non-cristallisation était une question de germes. Cette hypothèse n'a pas été confirmée, car les spectrogrammes de rayons X ont montré qu'à 30° C il se formait le même aluminat hydraté qu'à 15° C.

Il se pourrait alors que ce phénomène soit simplement une question de pH. Il existerait à chaque température une zone de pH pour laquelle il y aurait un retard à la cristallisation de l'aluminat hydraté. Pour le ciment

alumineux à 30° C le rapport  $\frac{\text{CaO}}{\text{Al}_2\text{O}_3}$  en solution donnerait exactement ce pH « critique ». On remarque, en effet, qu'à sursaturation, le premier corps qui précipite est de l'alumine amorphe qui sert ainsi de germe à l'aluminat hydraté ; il se pourrait donc qu'à une température donnée, il existe une zone pH pour laquelle un retard à la précipitation de l'alumine entraînerait un retard à la cristallisation de l'aluminat hydraté. Il est bien entendu qu'il ne s'agit là que d'une hypothèse, qui demanderait à être vérifiée par des essais pratiques que nous n'avons pas effectués jugeant qu'ils s'écarteraient par trop du programme de recherches que nous nous étions tracé. Quoi qu'il en soit, le résultat brut est par lui-même intéressant, puisqu'il permet d'interpréter le retard à la prise du ciment alumineux à 30° C, ce fait ayant été indiqué pour la première fois par SÉAILLES, à la suite d'essais de contraction de LE CHATELIER effectués à différentes températures.

D'ailleurs, pour confirmer ces résultats, nous avons effectué un essai identique au précédent, sur un ciment alumineux ayant une composition à peu près normale bien qu'encore un peu forte en oxyde de fer.

|                           |       |
|---------------------------|-------|
| Humidité .....            | 0,25  |
| Insoluble dans HCl.....   | 0,85  |
| Silice.....               | 5,40  |
| Alumine.....              | 38,15 |
| Oxyde ferreux.....        | 9,65  |
| Oxyde ferrique.....       | 8,00  |
| Chaux.....                | 37,20 |
| Anhydride sulfurique..... | 0,20  |
| Magnésie.....             | 0,10  |

Les résultats obtenus ont été les suivants :

| TEMPS | OXYDES EN SOLUTION (G/1000 CM <sup>3</sup> ) |                                |
|-------|----------------------------------------------|--------------------------------|
|       | CaO                                          | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| 10 mn | 0,21                                         | 0,34                           |
| 30 mn | 0,38                                         | 0,61                           |
| 1 h   | 0,47                                         | 0,73                           |
| 4 h   | 0,82                                         | 1,28                           |
| 8 h   | 0,89                                         | 1,30                           |
| 24 h  | 0,89                                         | 1,30                           |
| 2 j   | 0,89                                         | 1,30                           |
| 3 j   | 0,68                                         | 0,99                           |

On voit que si les solubilités sont légèrement supérieures les conclusions restent inchangées.

### 3. Essai à 50° C.

A 50° C le phénomène d'hydratation est notablement accéléré. La sursaturation augmente, ce qui indique une plus grande solubilité de l'aluminat, et se produit au bout de 8 h environ. La cristallisation s'effectue alors beaucoup plus rapidement qu'à 15° C (tableau I, fig. 5) ; on voit, par exemple, qu'à 7 j à 15° C on a 0,41 g de chaux et 0,46 g d'alumine en solution, alors qu'à 50° C, à la même durée, on n'a plus que 0,22 g de chaux et 0,21 d'alumine.

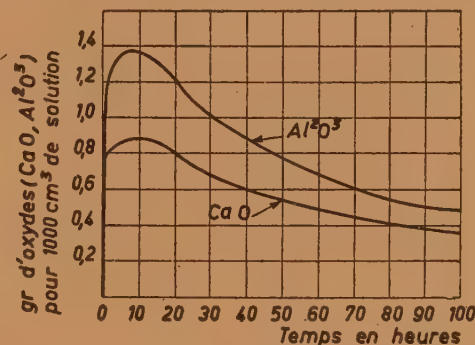


FIG. 5.

Le spectrogramme de rayons X effectué sur le produit hydraté a montré que l'on se trouvait en présence d'aluminat tricalcique cubique  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaO} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Il faut noter également un changement de couleur du ciment qui passe au brun-rouge ; cette coloration se retrouvera également aux températures supérieures.

### 4. Essai à 70° C.

A cette température, la sursaturation qui est augmentée (tableau I, fig. 6), a lieu après 2 h environ.

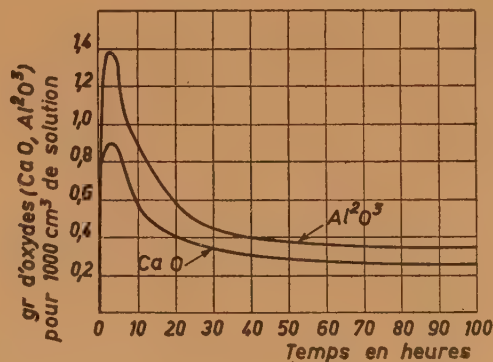


FIG. 6.

La cristallisation de l'aluminat hydraté s'effectue plus rapidement qu'à 50° C, mais le phénomène semble aller en s'atténuant et, au bout de 7 j, on a à peu près la même quantité de chaux en solution : 0,24 g pour 0,22 g à 50° C et sensiblement plus d'alumine : 0,30 g au lieu de 0,24 g.

### 5. Essai à 100° C.

A 100° C, le maximum de sursaturation a lieu entre 10 et 30 mn. Pour avoir sa valeur exacte, il faudrait effectuer un grand nombre de dosages entre ces deux limites, ce que nous n'avons pu faire ; toutefois, il y a beaucoup de chances que, suivant l'allure générale du phénomène, ce maximum soit augmenté.

Ensuite, la cristallisation se fait très rapidement (tableau I, fig. 7), de sorte qu'au bout de 4 j, on n'a plus que 0,18 g de chaux et 0,24 g d'alumine en solution.

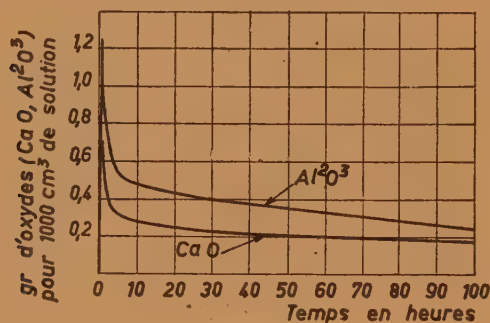


FIG. 7.

Un spectrogramme de rayons X effectué sur le produit hydraté montre qu'il s'agit d'aluminate cubique.

### 6. Conclusions.

Il ressort des essais effectués sur le ciment alumineux, que l'augmentation de la température a pour effet d'accé-

léraler la dissolution de l'aluminate monocalcique, d'augmenter la sursaturation, ce qui provoque une plus grande vitesse de cristallisation de l'aluminate hydraté. Il faut noter aussi le fait remarquable qui a lieu à 30° C. A cette température, la solution sursaturée se conserve pendant 2 j sans cristalliser.

Ceci explique pourquoi la vitesse de prise du ciment alumineux est ralentie au fur et à mesure que la température s'élève jusqu'à 30° C, pour être ensuite accélérée quand la température continue de monter. Nous noterons également l'évolution rapide, au-dessus de 30° C, de l'aluminate hexagonal en variété cubique, accompagnée d'un changement de couleur du ciment qui passe du gris au brun-rouge.

Toutefois, comme nous l'avons déjà signalé, dans le cas du ciment alumineux, l'action de l'eau sur l'aluminate monocalcique est compliquée de l'action sur l'alumino-ferrite et sur le silicate bicalcique, de sorte qu'il nous a paru intéressant de répéter les mêmes essais sur l'aluminate monocalcique pur, préparé par chauffage à 1 500° C d'un mélange d'alumine et de carbonate de calcium pur.

### Essais sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> . CaO pur.

### 7. Essai à 15° C.

Nous avons opéré de la même façon que pour le ciment alumineux ; 20 g d'aluminate étaient agités dans 2 l d'eau distillée ; de temps en temps, un prélèvement nous permettait de doser la chaux et l'alumine en solution. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau II et sur la figure 8.

TABEAU II.

| GRAMMES D'OXYDES POUR 1 000 CM³ DE SOLUTION |      |                                |      |                                |      |                                |      |                                |      |                                |
|---------------------------------------------|------|--------------------------------|------|--------------------------------|------|--------------------------------|------|--------------------------------|------|--------------------------------|
| Température (° C)                           | 15°  |                                | 30°  |                                | 50°  |                                | 70°  |                                | 100° |                                |
| Temps                                       | CaO  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| 5 mn ....                                   | —    | —                              | —    | —                              | —    | —                              | 1,12 | 1,76                           | 0,95 | 1,53                           |
| 10 mn ....                                  | 0,22 | 0,34                           | 0,39 | 0,56                           | 0,80 | 1,28                           | 0,90 | 1,46                           | 0,94 | 1,40                           |
| 15 mn ....                                  | —    | —                              | —    | —                              | —    | —                              | —    | —                              | 0,59 | 0,86                           |
| 30 mn ....                                  | 0,34 | 0,56                           | 0,69 | 1,15                           | 0,66 | 0,98                           | 0,73 | 1,10                           | 0,47 | 0,62                           |
| 1 h .....                                   | 0,49 | 0,76                           | 0,78 | 1,23                           | 0,57 | 0,80                           | 0,45 | 0,56                           | 0,37 | 0,44                           |
| 5 h .....                                   | 0,78 | 1,37                           | 1,21 | 1,98                           | 0,46 | 0,54                           | 0,35 | 0,32                           | 0,32 | 0,35                           |
| 8 h .....                                   | 0,84 | 1,50                           | 1,16 | 1,90                           | 0,38 | 0,39                           | 0,32 | 0,29                           | 0,31 | 0,34                           |
| 24 h .....                                  | 0,38 | 0,52                           | 0,38 | 0,46                           | 0,34 | 0,27                           | 0,31 | 0,27                           | 0,30 | 0,33                           |
| 2 j .....                                   | 0,29 | 0,31                           | 0,37 | 0,31                           | 0,31 | 0,24                           | 0,30 | 0,26                           | 0,29 | 0,31                           |
| 3 j .....                                   | 0,28 | 0,27                           | 0,36 | 0,29                           | 0,30 | 0,23                           | 0,29 | 0,26                           | 0,28 | 0,30                           |
| 4 j .....                                   | 0,27 | 0,26                           | 0,35 | 0,27                           | 0,28 | 0,21                           | 0,28 | 0,26                           | 0,27 | 0,26                           |

On voit que, comme pour le ciment alumineux, il y a dissolution de l'aluminate anhydre et formation d'une solution sursaturée qui présente un maximum entre 8 et 24 h. Les limites ne sont pas les mêmes et cette fois très voisines de celles données par NORTH. Puis il y a cristallisation de l'aluminate hydraté; cette cristallisation se fait beaucoup plus vite que dans le cas du ciment alumineux, puisque au bout de 2 j on n'a plus en solution que 0,29 g de chaux et 0,31 g d'alumine contre 0,52 g et 0,79 g pour le ciment. Cette anomalie peut s'expliquer par le fait que le ciment alumineux contient en assez grande proportion le composé  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{CaO}$  qui donne en s'hydratant un ferrite de calcium amorphe, gel qui peut, en s'agglutinant autour des grains de ciment, retarder leur hydratation. Cette hypothèse semble être confirmée

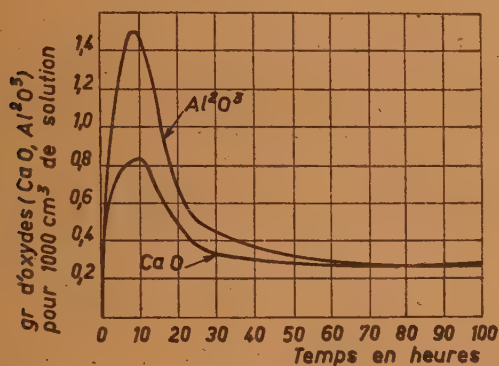


FIG. 8.

par des essais de LERCH et BOGUE qui ont observé que l'aluminoferrite retardait la fin de prise. En opérant sur des mélanges de produits purs ils ont obtenu les résultats suivants :

| COMPOSITION EN %                                                           | EAU % | FIN DE PRISE (EN HEURES) |
|----------------------------------------------------------------------------|-------|--------------------------|
| $\text{SiO}_2 \cdot 3\text{CaO}$ 50                                        | 25    | 6,3                      |
| $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{CaO}$ 50                                        |       |                          |
| $\text{SiO}_2 \cdot 3\text{CaO}$ 42,5                                      | 28    | 24,0                     |
| $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{CaO}$ 42,5                                      |       |                          |
| $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{CaO}$ 15,0 |       |                          |

Au bout de 4 j, on n'a plus que 0,27 g de chaux et 0,26 g d'alumine en solution. L'analyse radiocristallographique effectuée sur le produit hydraté à 4 j et desséché dans le vide sur l'acide sulfurique a donné les résultats suivants (distances réticulaires en angströms) :

|      |    |      |
|------|----|------|
| 14,6 | Tf | 2,74 |
| 7,3  | tf | 2,61 |
| 5,45 |    | 2,50 |
| 4,93 |    | 2,40 |
| 3,58 | tf | 2,31 |
| 3,33 |    | 2,19 |
| 3,13 |    | 2,13 |
| 2,90 |    |      |

Ces raies peuvent s'interpréter comme provenant d'un

réseau hexagonal de maille :  $a = 9,45 \text{ \AA}$ ;  $c = 14,6 \text{ \AA}$ ;  $\frac{c}{a} = 1,55$ . Ce réseau n'est pas celui de l'aluminate bicalcique hexagonal  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CaO} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  qui a été étudié par WELLS, CLARKE et MC MURDIE.

Il s'agit certainement d'un autre aluminate qui est peut-être aussi bicalcique, mais dont la structure est différente de celle de l'aluminate bicalcique classique, car il ne semble pas que la structure zéolitique puisse permettre d'interpréter de telles variations dans les dimensions de la maille. Il faut remarquer également que le radiogramme de l'aluminate pur hydraté à 15° C, correspond à celui obtenu sur le ciment alumineux hydraté à la même température et que nous n'avons jamais observé cette « amorphisation » signalée par Mlle COUILLAUD dans son étude sur l'influence de la température sur l'état cristallin des liants hydrauliques.

### 8. Essai à 30° C.

A 30° C (tableau II, fig. 9) on a une dissolution beaucoup plus rapide de l'aluminate anhydre, la sursaturation est augmentée et le maximum a lieu entre 5 et 8 h. Contrairement à ce que l'on observe pour le ciment alumineux, dans le cas de l'aluminate pur, la sursaturation ne se conserve pas et l'aluminate hydraté cristallise aussitôt. Ceci semble confirmer notre hypothèse du pH « critique », car, dans ce cas, le rapport  $\frac{\text{CaO}}{\text{Al}_2\text{O}_3}$  est très différent de celui observé pour le ciment alumineux.

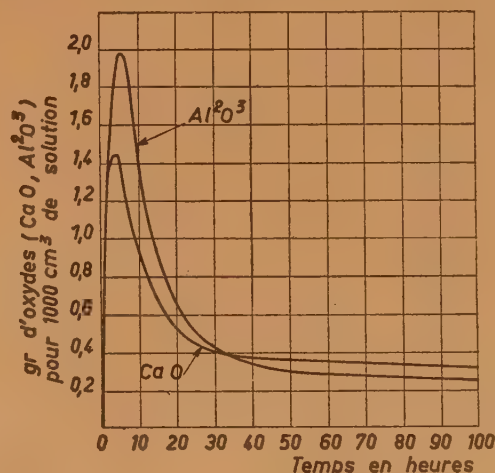


FIG. 9.

Après 6 h, la solution contient des cristaux en lamelles hexagonales, en aiguilles, en sphérolithes, et de l'alumine amorphe; mais au bout de 24 h apparaissent des petits cristaux cubiques dont le nombre augmente sans cesse et à 4 j l'analyse radiocristallographique effectuée sur le produit hydraté a donné les résultats suivants (distances réticulaires en angströms) :

|      |      |
|------|------|
| 5,17 | 2,48 |
| 4,88 | 2,31 |
| 4,47 | 2,04 |
| 3,38 | 1,75 |
| 3,16 | 1,72 |
| 2,84 | 1,69 |

Sauf la raie 4,88 qui est la raie principale de l'alumine hydratée  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , toutes ces raies proviennent d'un réseau cubique de maille 1,265 Å qui est le réseau de l'aluminate  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaO} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Dans le cas de l'hydratation de l'aluminate pur à 30° C, on voit donc que l'évolution des variétés hexagonales en variété cubique est très rapide, alors qu'à cette même température pour le ciment alumineux, on ne remarque pas l'apparition de cristaux cubiques.

#### 9. Essai à 50° C.

A cette température, le phénomène d'hydratation s'accélère considérablement; le maximum de sursaturation a lieu entre 10 et 30 mn, il y a beaucoup de chances pour que cette sursaturation soit augmentée, mais il aurait fallu, pour s'en apercevoir, resserrer les dosages entre ces deux limites. Nous n'avons pas tracé les courbes de solubilité de la chaux et de l'alumine, car le maximum des deux courbes se trouvant presque sur l'axe des ordonnées, nous aurions eu une figure très peu claire. Nous aurions pu changer d'échelle, mais alors les courbes n'auraient plus été comparables, et ce procédé nous a paru peu recommandable. Une solution de compromis a été adoptée qui consiste à porter en abscisses les températures, et en ordonnées les temps pour atteindre la sursaturation (fig. 10); on a alors une très bonne idée de l'allure générale du phénomène.

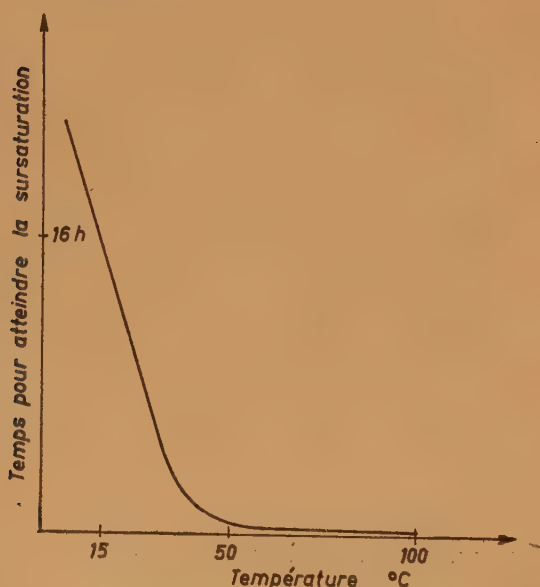


FIG. 10.

Il est à noter qu'à 50° C, l'évolution en aluminate cubique se manifeste déjà au bout de quelques heures.

#### 10. Essai à 70° C.

A 70° C, le maximum de sursaturation a lieu entre 5 et 10 mn et n'a pu être évalué exactement, la dissolution étant trop rapide, mais l'allure générale du phénomène autorise à croire qu'il est encore augmenté. La cristallisation de l'aluminate hydraté se fait très rapidement; au bout de 15 mn, on observe un grand nombre de cristaux en hexagones et en sphérolithes mais, après 1 h, les cristaux cubiques commencent à faire leur apparition.

#### 11. Essai à 100° C.

Ici la cristallisation de l'aluminate hydraté est presque instantanée, le maximum de sursaturation a lieu en 0 et 5 mn et l'évolution en aluminate cubique est très rapide.

#### 12. Essais complémentaires.

Nous avons laissé l'hydratation du ciment alumineux et de l'aluminate monocalcique se poursuivre pendant 1 an à la température ambiante ( $15 < T < 18^\circ \text{C}$ ). Les dosages de la chaux et de l'alumine en solution ont donné les résultats suivants : (g/1 000  $\text{cm}^3$ ).

|              | CIMENT ALUMINEUX |                         | ALUMINATE MONOCALCIQUE |                         |
|--------------|------------------|-------------------------|------------------------|-------------------------|
|              | CaO              | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | CaO                    | $\text{Al}_2\text{O}_3$ |
| 3 mois ..... | 0,30             | 0,16                    | 0,26                   | 0,20                    |
| 6 — .....    | 0,30             | 0,15                    | 0,20                   | 0,15                    |
| 1 an .....   | 0,30             | 0,15                    | 0,20                   | 0,15                    |

On voit que l'on arrive à un équilibre, et qu'en ce qui concerne la chaux, les limites ne sont pas les mêmes.

Les radiogrammes effectués sur les produits hydratés ont montré que le principal constituant était l'aluminate qui donne une raie forte à 14,6 Å, on remarque également les raies de l'alumine hydratée  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

D'autre part, nous avons effectué un essai à 30° C sur du ciment alumineux blanc. En effet il nous a paru bizarre que l'aluminate monocalcique pur ne présente pas, à cette température, le phénomène de retard à la cristallisation alors que le ciment alumineux blanc a sa prise retardée comme le ciment alumineux ordinaire.

Cet essai a donné les résultats suivants :

| TEMPS      | GRAMMES POUR 1 000 $\text{CM}^3$ |                         |
|------------|----------------------------------|-------------------------|
|            | CaO                              | $\text{Al}_2\text{O}_3$ |
| 10 mn..... | 0,85                             | 1,28                    |
| 30 mn..... | 1,09                             | 1,72                    |
| 1 h .....  | 1,12                             | 1,93                    |
| 2 h .....  | 1,32                             | 2,12                    |
| 6 h .....  | 1,32                             | 2,12                    |
| 8 h .....  | 1,32                             | 2,12                    |
| 24 h ..... | 0,46                             | 0,56                    |
| 2 j .....  | 0,40                             | 0,37                    |

On voit que la réaction est beaucoup plus rapide que pour le ciment ordinaire, ce qui est très normal, puisque nous l'avons vu, ce sont les composés contenant de l'oxyde de fer qui ralentissent l'hydratation, mais on observe tout

de même un palier entre 2 h et 8 h, moins important que celui observé pour le ciment ordinaire, mais cependant très net.

Dans notre essai à 30° C effectué sur l'aluminate pur préparé en laboratoire, nous n'avions pas observé ce palier alors que le ciment alumineux blanc présente ce phénomène; nous pensons que cette anomalie provient du faite que le ciment blanc contient un peu d'aluminate :  $5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaO}$  qui a été mis en évidence par l'analyse radiocristallographique.

### 13. Conclusions.

Comme dans le cas du ciment alumineux, la montée en température a pour effet d'augmenter la solubilité de l'aluminate monocalcique pur, ce qui accroît la sursaturation et provoque une précipitation plus rapide de l'hydrate (fig. 10); toutefois, des différences sont à noter :

Tout d'abord, la solution d'aluminate pur à 30° C présente bien un retard à la cristallisation mais le phénomène est moins net que dans le cas du ciment alumineux ordinaire; ensuite, à cette même température on note toujours, pour l'aluminate pur, une évolution de l'hydrate hexagonal en hydrate cubique à six molécules d'eau, alors qu'aucun phénomène de ce genre n'a été observé pour le ciment alumineux.

Au point de vue pratique ces résultats permettent d'expliquer la diminution de la vitesse de prise des ciments alumineux jusqu'à 30° C, et son augmentation aux températures supérieures. Ils permettront aussi d'interpréter la chute de résistance mécanique des ciments alumineux chauffés par transformation de l'aluminate hexagonal en variété cubique.

### B) L'aluminate tricalcique : $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaO}$ .

L'aluminate tricalcique est un constituant secondaire des ciments artificiels, mais le rôle joué par ce corps dans le phénomène de prise ayant été reconnu depuis très longtemps, l'étude de son hydratation a déjà fait l'objet de nombreux travaux dont les résultats sont malheureusement difficiles à concilier entre eux. Il nous a donc paru utile de reprendre cette question dans son ensemble.

L'hydratation de l'aluminate tricalcique a été étudiée aux températures suivantes : 15, 30, 50, 70, 100° C. Le produit a été préparé par chauffage à 1 500° C d'un mélange de carbonate de calcium et d'alumine purs, donnant un rapport moléculaire :  $\frac{\text{CaO}}{\text{Al}_2\text{O}_3} = 3$ ; le produit broyé ne donnait aucun refus au tamis de 4 900 mailles.

Bien que la température n'ait jamais dépassé 1 500° C, nous avons remarqué que l'analyse radiocristallographique révélait la présence de traces de trialuminate pentacalcique  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{CaO}$ .

### 14. Résultats des essais.

10 g d'aluminate tricalcique ont été introduits dans 2 l d'eau distillée. L'attaque des grains étant très rapide, il a fallu utiliser au début une agitation très énergique

pour éviter la prise en masse. Il est intéressant de noter qu'il ne s'agit pas d'une prise analogue à celle de l'aluminate monocalcique qui donne des masses très dures, mais d'une agglomération en boules spongieuses qui restent toujours assez molles, même au bout d'un temps très long.

Nous avons tout d'abord examiné les teneurs de la solution en chaux et en alumine en fonction du temps; les résultats sont consignés dans le tableau VI. On voit que la dissolution du sel anhydre est très rapide et qu'au bout de 5 mn, la cristallisation a déjà commencé. Les teneurs en chaux et en alumine de la solution décroissent et l'on peut remarquer que la décroissance de l'alumine est plus rapide que celle de la chaux.

L'examen au microscope révèle la présence de quelques gros cristaux hexagonaux et d'une multitude de tout petits points dont la forme n'a pu être décelée avec les grossissements dont nous disposions.

Le spectrogramme de rayons X effectué sur le produit hydraté à 4 j, montre plusieurs raies de l'aluminate bicalcique :  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CaO} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , dont la raie très forte à 10,6 Å. On a également la raie la plus intense de l'alumine hydratée, à 4,88 Å, mais le constituant principal, qui est, comme nous l'avons vu, en tout petits cristaux, donne des raies floues à 7,55, 3,77, 3,29, 2,84 Å; ce corps est certainement l'aluminate tricalcique hydraté  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaO} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  les chercheurs américains ayant donné pour ce composé les trois raies principales à 7,65, 3,77 et 2,86 Å.

Dans une expérience en tous points semblable à la nôtre, NORTH avait obtenu les résultats suivants (tableau III) :

TABLEAU III.

| DURÉE EN JOURS | HEURES | MINUTES | GRAMMES PAR LITRE EN SOLUTION<br>CaO | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
|----------------|--------|---------|--------------------------------------|--------------------------------|
|                |        | 8       | 0,52                                 | 0,24                           |
|                |        | 15      | 0,54                                 | 0,21                           |
|                |        | 30      | 0,54                                 | 0,18                           |
|                | I      |         | 0,58                                 | 0,13                           |
|                | I      | 30      | 0,59                                 | 0,13                           |
|                | 2      | 30      | 0,62                                 | 0,09                           |
|                | 3      | 30      | 0,63                                 | 0,08                           |
|                | 5      |         | 0,67                                 | 0,06                           |
|                | 7      |         | 0,68                                 | 0,07                           |
|                | 9      |         | 0,69                                 | 0,07                           |
| I              |        |         | 0,69                                 | 0,06                           |
| 5              | 5      |         | 1,37                                 | 0,02                           |
| 6              | 5      |         | 1,38                                 | 0,02                           |
| 24             |        |         | 1,34                                 | 0,02                           |
| 50             |        |         | 1,31                                 | 0,00                           |

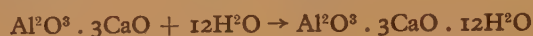
Il faut noter que le dernier dosage vérifié gravimétriquement avait donné 1,15 de chaux par litre; on pouvait alors penser qu'il y avait formation d'aluminate tétracalcique  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{CaO} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , d'autant plus que dans un autre essai, où l'hydratation était accélérée au début par l'ébullition, NORTH indiquait une solubilité de la chaux de 1,07 g/l qui est la limite de décomposition de cet aluminate.

Nous pensons que ce résultat provient du fait que l'auteur ne portait pas d'aluminate tricalcique pur; NORTH a

indiqué en effet qu'il préparait ses produits par fusion; or, l'aluminate tricalcique se décompose avant de fondre avec libération de chaux, de sorte que son produit contenait de la chaux libre, et cette anomalie peut expliquer l'existence de concentrations en chaux beaucoup plus élevées que les nôtres.

Nous-mêmes ne sommes pas partis d'aluminate tricalcique rigoureusement pur et la présence de traces d'aluminate  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{CaO}$  dans notre produit explique la formation d'aluminate bicalcique  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CaO} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  et d'alumine hydratée.

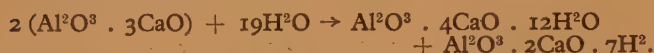
Nous pensons donc que l'hydratation de l'aluminate tricalcique se fait suivant la réaction :



et que l'aluminate  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaO} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  est le seul produit d'hydratation.

La question a été jusqu'à présent fort controversée. KLEIN et PHILLIPS et en général toute l'école américaine ont reconnu comme produit d'hydratation de l'aluminate tricalcique l'aluminate hexagonal  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaO} \cdot \text{XH}_2\text{O}$ .

Par contre LAFUMA, interprétant les résultats de NORTH signalés plus haut, a pensé que l'on avait un mélange d'aluminate bicalcique et d'aluminate tétracalcique suivant la réaction :



Les nombreuses mesures optiques effectuées par différents auteurs n'ont pas permis de résoudre le problème. D'une part, ces mesures sont très difficiles du fait de la petitesse des cristaux; d'autre part, les indices des différents aluminates hydratés sont très voisins (tableau IV). Ces indices varient d'ailleurs suivant les auteurs de même que les quantités d'eau fixées qui dépendent des méthodes de séchage. Pour l'aluminate bicalcique hydraté, le nombre des molécules d'eau varie entre 5 et 11,3, il varie entre 7 et 12,5 pour l'aluminate tricalcique hexagonal et entre 12 et 14 pour l'aluminate tétracalcique.

TABLEAU IV.

| SEL                                                                  | $\omega$ | $\epsilon$ | CARACTÈRE<br>optique            | AUTEURS       |
|----------------------------------------------------------------------|----------|------------|---------------------------------|---------------|
| $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CaO} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  | 1,535    | 1,515      | Uniaxe<br>négatif               | L. S. WELLS   |
| —                                                                    | 1,519    | 1,506      | —                               | ASSARSSON     |
| —                                                                    | 1,520    | 1,512      | —                               | KOYANAGI      |
| —                                                                    | 1,522    | 1,502      | —                               | MYLIUS        |
| —                                                                    | 1,520    | 1,505      | —                               | LEA et BESSEY |
| $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaO} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ | 1,527    | 1,505      | —                               | THORVALDSON   |
| —                                                                    | 1,528    | 1,508      | —                               | MYLIUS        |
| —                                                                    | 1,529    | 1,505      | —                               | ASSARSSON     |
| $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{CaO} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ | 1,532    | 1,505      | —                               | L. S. WELLS   |
| —                                                                    | 1,533    | 1,514      | Caractère<br>optique<br>négatif | ASSARSSON     |
| —                                                                    | 1,549    | 1,533      | Uniaxe<br>négatif               | MYLIUS        |

Nous pensons donc que lorsque l'on a affaire à un aluminate hydraté, ou à un mélange d'aluminates, la

détermination des constantes optiques n'est pratiquement d'aucun secours, seule une analyse aux rayons X permet une caractérisation, les spectres de diffraction des différents aluminates étant très différents.

Dans le cas de l'hydratation à la température ordinaire du composé  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaO}$ , la formation d'aluminate tricalcique hydraté nous paraît indiscutable.

Dans un autre essai nous avons laissé l'hydratation se poursuivre pendant 1 an à la température ambiante ( $T < 20^\circ \text{C}$ ), les résultats sont consignés dans le tableau V. On voit que les concentrations en chaux et en alumine sont pratiquement stables, mais le diagramme de rayons X a montré qu'au bout de cette durée il y avait transformation à peu près intégrale en aluminate cubique.

Toujours à la température ambiante nous avons étudié l'hydratation de l'aluminate tricalcique dans l'eau de chaux saturée. Au bout de 3 mois la solution ne contenait plus que 0,97 g de CaO par litre, résultat qui est en bon accord avec le chiffre de 1,08 g donné par LAFUMA, comme limite d'hydrolyse du composé  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{CaO} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ .

TABLEAU V.

| TEMPS        | GRAMMES POUR 1 000 CM <sup>3</sup> |                         |
|--------------|------------------------------------|-------------------------|
| —            | CaO                                | $\text{Al}_2\text{O}_3$ |
| 7 j .....    | 0,32                               | 0,05                    |
| 15 j .....   | 0,33                               | 0,06                    |
| 30 j .....   | 0,34                               | 0,05                    |
| 45 j .....   | 0,36                               | 0,05                    |
| 60 j .....   | 0,37                               | 0,05                    |
| 3 mois ..... | 0,37                               | 0,06                    |
| 6 — .....    | 0,37                               | 0,05                    |
| 1 an .....   | 0,38                               | 0,08                    |

Le spectre de rayons X effectué sur le produit hydraté a révélé le doublet à 8,33 et 7,73 Å qui met en évidence, d'une façon indiscutable, la présence d'aluminate tétracalcique. En présence d'un excès de chaux la réaction d'hydratation est donc la suivante :



Notre essai ayant été effectué à une température comprise entre 15 et 18° C, nous avons noté à côté des raies de l'aluminate tétracalcique, les raies de l'aluminate cubique  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaO} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . La réaction indiquée n'est donc valable que pour les températures assez basses ( $T < 15^\circ \text{C}$ ).

Les essais effectués aux températures supérieures ont montré (tableau VI) que la réaction, déjà très rapide à 15° C, était alors pour ainsi dire instantanée et que l'évolution de l'aluminate hexagonal en variété cubique était de plus en plus rapide.

## 15. Conclusions.

On a pu voir que l'aluminate tricalcique  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaO}$  mis en présence d'eau (à la température ordinaire) donne, en quelques minutes, une solution qui laisse déposer des petits cristaux hexagonaux d'aluminate tricalcique  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaO} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . Dans l'eau de chaux on obtient l'aluminate tétracalcique  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{CaO} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . Aux températures supérieures la réaction est accélérée et l'évolution en aluminate cubique est d'autant plus rapide que la température est plus élevée.

# LIANTS HYDRAULIQUES

TABLEAU VI.

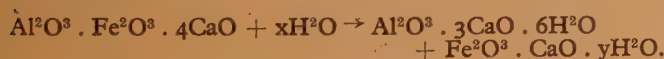
GRAMMES D'OXYDES POUR 1 000 CM<sup>3</sup> DE SOLUTION

| Température<br>(° C) | 15°  |                                | 30°  |                                | 50°  |                                | 70°  |                                | 100° |                                |
|----------------------|------|--------------------------------|------|--------------------------------|------|--------------------------------|------|--------------------------------|------|--------------------------------|
| Temps                | CaO  | Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup> | CaO  | Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup> | CaO  | Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup> | CaO  | Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup> | CaO  | Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup> |
| 5 mn ....            | 0,46 | 0,24                           | 0,36 | 0,26                           | 0,34 | 0,20                           | 0,35 | 0,19                           | 0,34 | 0,16                           |
| 10 mn ....           | 0,44 | 0,19                           | 0,34 | 0,24                           | 0,30 | 0,20                           | 0,29 | 0,18                           | 0,28 | 0,17                           |
| 30 mn ....           | 0,32 | 0,17                           | 0,24 | 0,14                           | 0,34 | 0,20                           | 0,28 | 0,18                           | 0,28 | 0,17                           |
| 1 h .....            | 0,31 | 0,14                           | 0,24 | 0,11                           | 0,34 | 0,19                           | 0,28 | 0,18                           | 0,28 | 0,17                           |
| 4 h .....            | 0,30 | 0,11                           | 0,24 | 0,08                           | 0,32 | 0,18                           | 0,32 | 0,18                           | 0,28 | 0,17                           |
| 6 h .....            | 0,28 | 0,06                           | 0,24 | 0,08                           | 0,32 | 0,18                           | 0,32 | 0,18                           | 0,28 | 0,18                           |
| 24 h .....           | 0,26 | 0,04                           | 0,26 | 0,17                           | 0,32 | 0,18                           | 0,34 | 0,20                           | 0,28 | 0,19                           |
| 2 j .....            | 0,29 | 0,04                           | 0,26 | 0,17                           | 0,32 | 0,19                           | 0,34 | 0,20                           | 0,34 | 0,22                           |
| 3 j .....            | 0,31 | 0,06                           | 0,26 | 0,17                           | 0,32 | 0,19                           | 0,34 | 0,23                           | 0,34 | 0,34                           |
| 4 j .....            | 0,32 | 0,05                           | 0,26 | 0,17                           | 0,32 | 0,19                           | 0,34 | 0,25                           | —    | —                              |

## C) L'aluminoferrite tétracalcique.

L'aluminoferrite tétracalcique  $\text{Al}^{2}\text{O}^3 \cdot \text{Fe}^2\text{O}^3 \cdot 4\text{CaO}$ , découvert par BROWNMILLER, est la seule combinaison ternaire mise en évidence dans le système; c'est un constituant accessoire des ciments artificiels, mais son rôle dans les phénomènes de prise, de durcissement, de dégagement de chaleur, est loin d'être négligeable, aussi l'étude de son hydratation a-t-elle déjà fait l'objet de plusieurs recherches.

Comme nous l'avons déjà indiqué, LERCH et BOGUE qui ont commencé les premiers les études sur ce sujet, ont trouvé qu'il y avait formation d'aluminate tricalcique cubique et de ferrite de calcium hydraté amorphe suivant la réaction :



SHLÄPPER a reconnu en outre la présence de cristaux hexagonaux qu'il a signalés comme étant de l'hydrate de chaux ou de l'aluminate tétracalcique. D'après l'étude de L. WELLS, FLINT, MC MURDIE, il semblait qu'au bout d'un temps assez long l'aluminate tricalcique cubique était le seul corps mis en évidence par l'analyse radiocristallographique.

HEDIN qui a étudié dernièrement la vitesse d'hydratation de l'aluminoferrite, n'a pas donné d'indications sur les hydrates qui prenaient naissance.

## RÉSULTATS DES ESSAIS

L'hydratation de l'aluminoferrite a été étudiée aux températures suivantes : 15, 30, 50, 70 et 100° C. A chacune de ces températures, 30 g d'aluminoferrite ont

été introduits dans 2 l d'eau distillée, le liquide a été agité continuellement durant les deux premiers jours pour éviter la prise en masse, ensuite l'agitation était arrêtée la nuit. De temps en temps, 50 cm<sup>3</sup> de solution étaient prélevés pour nous permettre de doser les corps en solution.

## 16. Essai à 15° C.

L'examen du tableau VII et de la figure 11 montre que la dissolution du produit anhydre est très rapide; il se forme une solution sursaturée contenant plus de chaux que d'alumine, il n'y a pas d'oxyde de fer en solution.

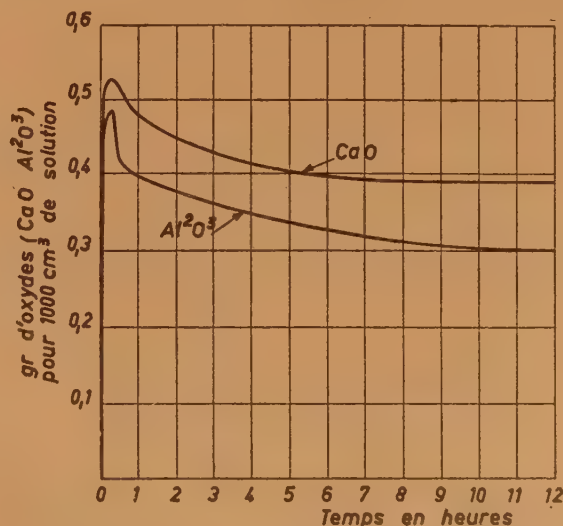


FIG. 11.

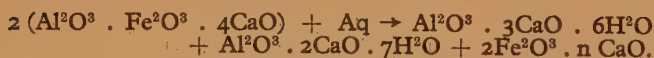
TABLEAU VII.

| GRAMMES D'OXYDES POUR 1 000 CM <sup>3</sup> DE SOLUTION |      |                                |      |                                |      |                                |      |                                |      |                                |
|---------------------------------------------------------|------|--------------------------------|------|--------------------------------|------|--------------------------------|------|--------------------------------|------|--------------------------------|
| Température<br>(° C)                                    | 15°  |                                | 30°  |                                | 50°  |                                | 70°  |                                | 100° |                                |
| Temps                                                   | CaO  | Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup> | CaO  | Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup> | CaO  | Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup> | CaO  | Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup> | CaO  | Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup> |
| 5 mn ....                                               | 0,50 | 0,42                           | 0,46 | 0,35                           | 0,29 | 0,23                           | 0,40 | 0,36                           | 0,43 | 0,50                           |
| 10 mn ....                                              | 0,53 | 0,49                           | 0,47 | 0,40                           | 0,36 | 0,28                           | 0,45 | 0,41                           | 0,36 | 0,44                           |
| 30 mn ....                                              | 0,52 | 0,42                           | 0,55 | 0,43                           | 0,44 | 0,33                           | 0,47 | 0,45                           | 0,31 | 0,34                           |
| 1 h .....                                               | 0,48 | 0,40                           | 0,53 | 0,41                           | 0,47 | 0,38                           | 0,56 | 0,50                           | 0,31 | 0,34                           |
| 4 h .....                                               | 0,43 | 0,38                           | 0,50 | 0,38                           | 0,53 | 0,50                           | 0,39 | 0,35                           | 0,27 | 0,25                           |
| 6 h .....                                               | 0,40 | 0,34                           | 0,47 | 0,31                           | 0,46 | 0,41                           | 0,30 | 0,28                           | 0,27 | 0,25                           |
| 24 h .....                                              | 0,39 | 0,21                           | 0,35 | 0,27                           | 0,26 | 0,13                           | 0,26 | 0,12                           | 0,28 | 0,16                           |
| 2 j .....                                               | 0,35 | 0,18                           | 0,30 | 0,31                           | 0,29 | 0,07                           | 0,29 | 0,06                           | 0,29 | 0,14                           |
| 3 j .....                                               | 0,31 | 0,16                           | 0,28 | 0,29                           | 0,30 | 0,07                           | 0,30 | 0,05                           | 0,30 | 0,07                           |

Le maximum de sursaturation a lieu au bout de 15 mn environ ; il se forme alors un précipité chatoyant, qui, regardé au microscope, révèle la trace de nombreux hexagones. Puis la précipitation continue, les teneurs en chaux et en alumine de la solution décroissent régulièrement. Au bout de 2 j, on remarque à côté des cristaux hexagonaux la présence de nombreux petits cubes et d'un gel amorphe, très important, contenant de la chaux et de l'oxyde de fer.

L'analyse radiocristallographique effectuée sur le produit hydraté à 3 j, donne les raies de l'aluminate tricalcique cubique :  $\text{Al}^{2}\text{O}^3 \cdot 3\text{CaO} \cdot 6\text{H}^2\text{O}$  et de l'aluminate bicalcique hexagonal :  $\text{Al}^{2}\text{O}^3 \cdot 2\text{CaO} \cdot 7\text{H}^2\text{O}$ .

La réaction serait alors la suivante :



Dans le but de vérifier les résultats des chercheurs américains, nous avons laissé l'hydratation se poursuivre à la température ambiante ( $15^\circ \text{C} < T < 18^\circ \text{C}$ ). On remarque alors qu'effectivement la concentration en chaux de la solution, qui présente un minimum au bout de 8 j : 0,29 g/l, augmente ensuite très doucement mais régulièrement comme le montrent les résultats suivants :

| TEMPS        | CaO (g/1 000 CM <sup>3</sup> ) |
|--------------|--------------------------------|
| 8 j .....    | 0,29                           |
| 2 mois ..... | 0,35                           |
| 3 — .....    | 0,36                           |
| 6 — .....    | 0,41                           |

Le radiogramme effectué sur le produit hydraté à 6 mois montre que l'on est en présence d'une quantité prépondérante d'aluminate cubique, les raies de l'aluminate hexagonal ne sont pour ainsi dire plus visibles.

#### 17. Essai à 30° C.

A 30° C, la vitesse de dissolution est légèrement ralentie, la sursaturation augmente légèrement et a lieu entre 30 mn et 1 h (tableau VII, fig. 12). Quand les concentrations en chaux et en alumine commencent à décroître, un examen microscopique montre que la solution laisse déposer des cristaux hexagonaux, mais on ne trouve pas l'aspect chatoyant obtenu lors de l'essai à 15° C, et il se forme d'ailleurs très rapidement de nombreux cristaux cubiques d'aluminate tricalcique. Au bout de 3 j, ce constituant est prépondérant et l'analyse radiocristallographique révèle que les rares cristaux hexagonaux qui restent sont encore de l'aluminate bicalcique hydraté.

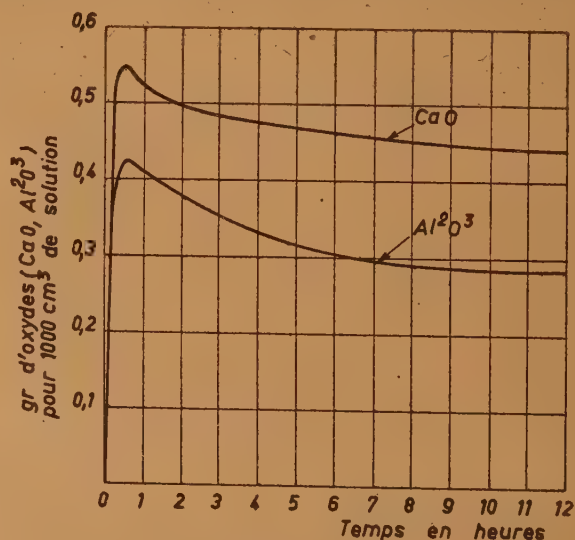


FIG. 12.

## 18. Essai à 50° C.

A cette température, la vitesse de dissolution est considérablement ralentie (tableau VII, fig. 13), le maximum de sursaturation a lieu entre 4 et 6 h. Il se forme au début quelques cristaux hexagonaux, mais comme dans l'essai à 30° C on ne retrouve pas l'aspect chatoyant de la première expérience. Très rapidement on ne remarque plus que des cristaux cubiques et l'examen aux rayons X ne donne que les raies de l'aluminate tricalcique.

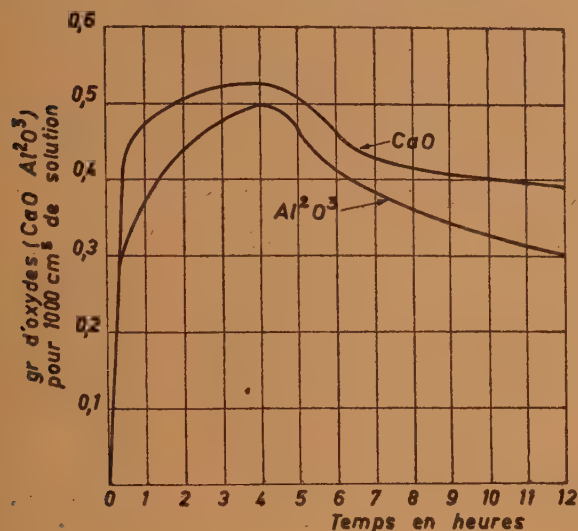


FIG. 13.

## 19. Essai à 70° C.

On voit (tableau VII, fig. 14) qu'à cette température la dissolution se fait plus rapidement qu'à 50° C, le maximum de sursaturation a lieu au bout de 1 h environ,

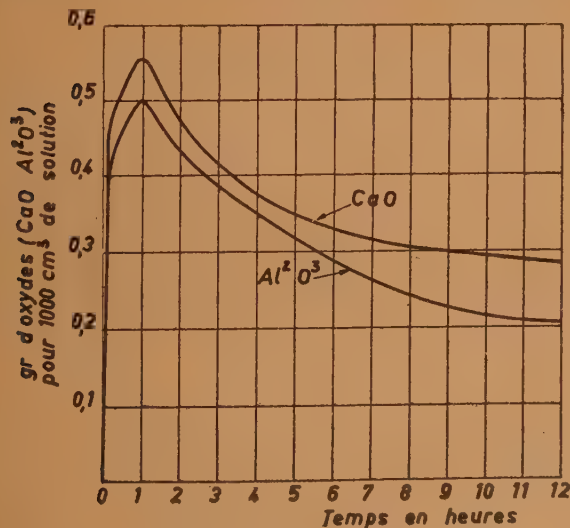


FIG. 14.

mais il a toujours sensiblement la même valeur. La solution laisse alors déposer quelques cristaux hexagonaux, et de nombreux cristaux cubiques qui sont les seuls à persister après 2 h.

## 20. Essai à 100° C.

A 100° C, la dissolution est très rapide, la solution sursaturée se produit presque instantanément et au bout de 5 mn on note déjà la présence de nombreux cristaux cubiques.

Le radiogramme effectué sur le produit hydraté a révélé les raies de l'aluminate  $\text{Al}^{2}\text{O}^{3} \cdot 3\text{CaO} \cdot 6\text{H}^{2}\text{O}$  et une raie à 2,51 Å. Après vérification nous nous sommes aperçus que les spectres des produits hydratés à 50 et 70° C, présentaient également une raie faible à 2,51 Å; or cette raie coïncide avec une raie principale de l'hématite <sup>(1)</sup>  $\text{Fe}^{2}\text{O}^{3}$ . Pour essayer de caractériser l'hématite d'une manière plus évidente, nous avons lavé nos produits d'hydratation de façon à éliminer la plus grande proportion possible d'aluminate cubique; nous avons trouvé alors les trois raies intenses de l'hématite à 2,69, 2,51 et 1,84 Å.

## 21. Conclusions.

Ces essais montrent qu'à la température ordinaire, les produits d'hydratation de l'aluminoferrite sont à l'origine : l'aluminate tricalcique cubique  $\text{Al}^{2}\text{O}^{3} \cdot 3\text{CaO} \cdot 6\text{H}^{2}\text{O}$ , l'aluminate bicalcique hexagonal  $\text{Al}^{2}\text{O}^{3} \cdot 2\text{CaO} \cdot 7\text{H}^{2}\text{O}$  et un gel amorphe de ferrite de calcium. Puis on note la disparition progressive de l'aluminate bicalcique ainsi qu'une dissociation du gel de ferrite avec formation possible d'hématite, si bien qu'au bout d'un certain temps les produits de réaction sont : l'aluminate cubique, l'hydrate de chaux (quand la réaction ne se fait pas en présence d'un grand excès d'eau) et l'hématite. Les essais à haute température confirment ce fait, et sont à rapprocher des résultats obtenus par THORVALDSON, à la suite d'essais d'hydratation à l'autoclave.

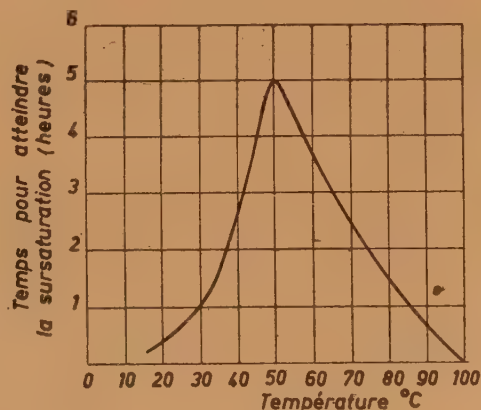


FIG. 15.

<sup>(1)</sup> Il s'agit en réalité d'hydro-hématite  $\text{Fe}^{2}\text{O}^{3} \cdot n\text{H}^{2}\text{O}$  dont les raies sont identiques à celles de l'oxyde anhydre.

Les hydratations effectuées entre 15 et 100° C révèlent également une anomalie dans la précipitation des hydrates (fig. 15). Jusqu'à 50° C, cette précipitation s'effectue de plus en plus lentement; au contraire, aux températures supérieures à 50° C, la vitesse de cristallisation des hydrates croît rapidement en fonction de la température et à 100° C, le phénomène a lieu presque instantanément.

On pourrait essayer de rapprocher ce phénomène de celui observé à 30° C pour le ciment alumineux, mais, après examen, on s'aperçoit qu'il n'est pas du tout du même ordre. Dans le cas du ciment alumineux, la lenteur de la cristallisation à 30° C est due à une conservation de la solution sursaturée. Dans le cas de l'aluminoferrite, on n'a pas de phénomène de ce genre, mais simplement des variations des vitesses de dissolution du produit anhydre. Cette vitesse de dissolution décroît de 15 à 50° C, puis se remet à croître pour les températures supérieures et devient très grande à 100° C. Ce sont ces variations des vitesses de dissolution du constituant anhydre qui conditionnent les vitesses de précipitation des hydrates.

Ce phénomène est d'ailleurs assez difficile à interpréter. On peut penser toutefois, que de 15 à 50° C la vitesse de dissolution est diminuée par la formation du gel de ferrite, qui en s'agglutinant autour des grains, retarde leur attaque par l'eau. Au-dessus de 50° C la dissociation rapide du gel en hématite et hydrate de chaux diminue l'influence de ce phénomène et la dissolution du produit anhydre est plus rapide.

On doit remarquer également que la solubilité ne paraît pas changer beaucoup en fonction de la température, les maxima de sursaturation sont à peu près les mêmes entre 15 et 100° C.

Ces conclusions peuvent, du point de vue technique amener les remarques suivantes : la présence d'aluminoferrite dans le ciment alumineux doit être nuisible car l'hydratation de ce composé donne de l'aluminate cubique qui constitue un germe de décomposition; d'autre part, la possibilité de formation d'hématite peut donner une explication satisfaisante du changement de couleur qui accompagne généralement cette décomposition.

## II. — ACTION DE L'EAU SUR LES SILICATES DE CALCIUM ANHYDRES EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE

À la fin du siècle dernier, Henry LE CHATELIER a montré que le silicate bicalcique et le silicate tricalcique s'hydraient avec formation de silicate monocalcique hydraté et libération d'hydrate de chaux, les équations ont été indiquées au chapitre 1<sup>er</sup>; il avait remarqué également que ce silicate monocalcique pouvait adsorber de la chaux. Les essais postérieurs de THORVALDSON et VIGFUSSEN, NACKEN, JOLIBOIS et CHASSEVENT, KOYANAGI, FLINT et WELLS et plus récemment les essais de HEDIN ont confirmé ce fait; ils ont montré que le silicate monocalcique hydraté adsorbe toujours de la chaux et que la composition du précipité formé par hydratation des silicates anhydres varie de  $\text{SiO}_2 \cdot \text{CaO}$  Aq à  $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{CaO}$  Aq, suivant la concentration en chaux de la solution dans laquelle ils se trouvent. On aurait par exemple :

$\text{SiO}_2 \cdot \text{CaO}$  Aq dans les solutions contenant moins de 0,131 g de CaO par litre;

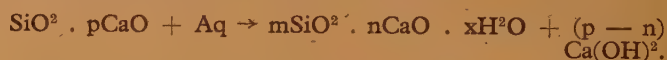
$2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{CaO}$  Aq dans les solutions saturées en chaux;

$\text{SiO}_2 \cdot 2\text{CaO}$  Aq dans les solutions sursaturées en chaux.

MAC INTYRE et SHAW ont donné une équation pour l'isotherme d'adsorption :

$$x = 2,34 C^{0,1818}$$

dans laquelle  $x$  est le rapport moléculaire  $\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2}$  et  $C$  la concentration en chaux en grammes par litre à l'équilibre. La réaction d'hydratation des silicates anhydres a donc avantage à se mettre sous la forme :



Comme nous l'avons indiqué au chapitre 1<sup>er</sup>, au cours d'essais effectués à la température ordinaire, on n'a jamais pu mettre en évidence d'autre silicate hydraté défini que le silicate monocalcique; toutefois, les Américains ayant préparé sous pression toute une série de produits (voir chap. 1<sup>er</sup>) nous avons décidé de vérifier si à la pression normale, pour des températures s'échelonnant entre 15 et 100° C, il n'y avait pas également formation de silicates hydratés autres que le silicate monocalcique.

Aux températures suivantes : 15, 30, 50, 70 et 100° C, 20 g de silicate de calcium ont été agitées dans 2 l d'eau distillée, nous avons suivi les concentrations en chaux et en silice de la solution en fonction du temps et des diagrammes de rayons X ont été effectués sur les produits hydratés.

### A) Silicate bicalcique : $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{CaO}$ β.

Le silicate bicalcique a été préparé par cuisson à 1 500° C d'un mélange de silice et de carbonate de calcium pur, donnant un rapport moléculaire  $\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2} = 2$ , un refroidissement brusque a permis d'obtenir la forme β à peu près pure.

#### 22. Essai à 15° C.

Le tableau VIII montre que la concentration en chaux de la solution croît rapidement, alors que la concentration en silice décroît régulièrement pour se stabiliser au bout de 24 h à 0,004 g/l, toutefois au bout de 15 j on n'a plus que 0,002 g de silice par litre, la concentration en chaux est alors de 0,68 g. Au bout de 2 mois les concentrations sont les suivantes :  $\text{CaO} = 1,20$  g;  $\text{SiO}_2 = 0,002$  g.

#### 23. Essai à 30° C.

À 30° C la réaction est accélérée : la libération de chaux d'une part, la coagulation de la silice d'autre part, sont plus rapides. Au bout de 15 j, la concentration de la solution en silice est la même qu'à 15° C, quant à la concentration en chaux : 1,11 g c'est la limite de solubilité de ce composé à 30° C (fig. 16).

# LIANTS HYDRAULIQUES

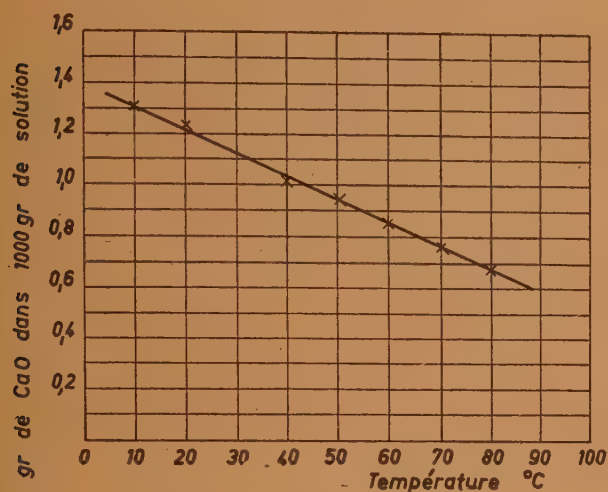


FIG. 16.

## 24. Essai à 50° C.

A cette température, la réaction est considérablement accélérée, après 6 h la concentration de la solution en silice : 0,002 g ne change plus, et au bout de 6 j, on a atteint la limite de solubilité de la chaux : 0,91 g/l.

## 25. Essai à 70° C.

A 70° C la concentration maximum en chaux : 0,75 g/l qui est la limite de solubilité à cette température, est déjà atteinte au bout de 3 j.

## 26. Essai à 100° C.

Ici la coagulation de la silice est extrêmement rapide, au bout de 30 mn on n'a plus que 0,002 g du  $\text{SiO}_2$  par litre et après 24 h, la concentration en chaux : 0,61 g/l est à peu près la limite de solubilité à 100° C.

Les diagrammes de rayons X effectués sur les produits hydratés à ces températures, se sont révélés identiques en tous points. On note les raies du silicate bicalcique anhydre, des raies très faibles de l'hydrate de chaux, ce qui prouve que ce corps est mal cristallisé, on remarque également la raie forte du silicate monocalcique à 3,14 Å, mais il existe d'autres raies qui semblent prouver que le silicate monocalcique hydraté et l'hydrate de chaux ne sont pas les seuls produits d'hydratation.

Nous voyons donc que la chaleur n'a pas d'influence sur la nature des hydrates qui prennent naissance, par contre elle accélère considérablement la réaction, les figures 17 et 18 sont dans ce sens assez explicites. La figure 18 montre notamment que la réaction de coagulation de la silice est considérablement accélérée quand la température croît.

TABLEAU VIII.

| GRAMMES D'OXYDES POUR 1 000 CM <sup>3</sup> DE SOLUTION |      |                  |      |                  |      |                  |      |                  |      |                  |
|---------------------------------------------------------|------|------------------|------|------------------|------|------------------|------|------------------|------|------------------|
| Température (° C)                                       | 15°  |                  | 30°  |                  | 50°  |                  | 70°  |                  | 100° |                  |
| Temps                                                   | CaO  | SiO <sup>2</sup> | CaO  | SiO <sup>2</sup> | CaO  | SiO <sup>2</sup> | CaO  | SiO <sup>2</sup> | CaO  | SiO <sup>2</sup> |
| 30 mn ....                                              | 0,16 | 0,052            | 0,21 | 0,040            | 0,25 | 0,028            | 0,20 | 0,012            | 0,28 | 0,002            |
| 1 h .....                                               | 0,18 | 0,048            | 0,26 | 0,034            | 0,30 | 0,012            | 0,26 | 0,004            | 0,36 | 0,002            |
| 3 h .....                                               | 0,27 | 0,020            | 0,32 | 0,008            | 0,35 | 0,006            | 0,34 | 0,002            | 0,44 | 0,002            |
| 6 h .....                                               | 0,34 | 0,008            | 0,40 | 0,004            | 0,42 | 0,002            | 0,46 | 0,002            | 0,57 | 0,002            |
| 24 h .....                                              | 0,42 | 0,004            | 0,52 | 0,004            | 0,56 | 0,002            | 0,60 | 0,002            | 0,61 | 0,002            |
| 2 j .....                                               | 0,48 | 0,004            | 0,60 | 0,002            | 0,67 | 0,002            | —    | —                | —    | —                |
| 3 j .....                                               | 0,51 | 0,004            | 0,66 | 0,002            | 0,75 | 0,002            | 0,75 | 0,002            | 0,62 | 0,002            |
| 4 j .....                                               | 0,55 | 0,004            | —    | —                | 0,88 | 0,002            | 0,74 | 0,002            | 0,60 | 0,002            |
| 5 j .....                                               | —    | —                | 0,70 | 0,002            | —    | —                | 0,75 | 0,002            | 0,61 | 0,002            |
| 6 j .....                                               | —    | —                | —    | —                | 0,91 | 0,002            | —    | —                | 0,62 | 0,002            |
| 7 j .....                                               | —    | —                | 0,75 | 0,002            | 0,92 | 0,002            | 0,73 | 0,002            | 0,62 | 0,002            |
| 8 j .....                                               | 0,60 | 0,004            | 0,80 | 0,002            | 0,91 | 0,002            | —    | —                | 0,62 | 0,002            |
| 15 j .....                                              | 0,60 | 0,002            | 1,11 | 0,002            | —    | —                | —    | —                | —    | —                |

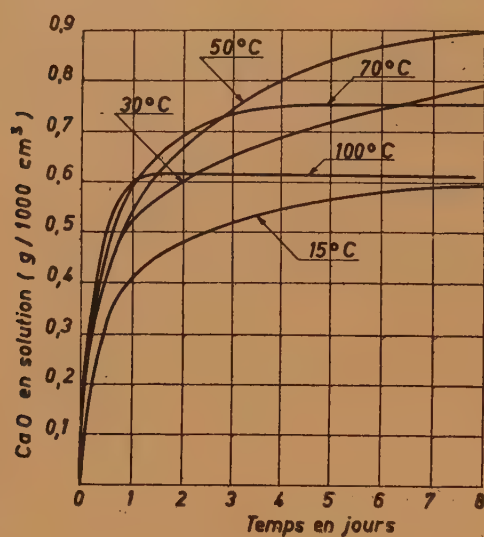


FIG. 17.

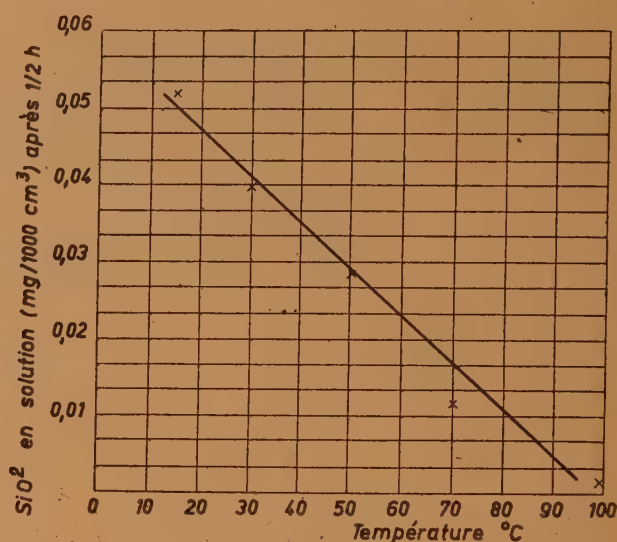


FIG. 18.

### B) Silicate tricalcique : $\text{SiO}_2 \cdot 3 \text{CaO}$ .

Le silicate tricalcique a été préparé par cuissons répétées à  $1500^\circ \text{C}$  d'un mélange de silice et de carbonate de chaux pur donnant un rapport moléculaire  $\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2} = 3$ . On prépare d'abord du silicate bicalcique qui petit à petit arrive à fixer la troisième molécule de chaux. Le produit

broyé ne donnait aucun refus au tamis de 4 900 mailles.

#### 27. Essai à $15^\circ \text{C}$ .

Le tableau IX et la figure 19 montrent que la réaction est beaucoup plus rapide que dans le cas du silicate bicalcique ; au bout de 24 h on a une solution fortement sursaturée : 1,42 g de chaux par litre. La teneur en silice est stable au bout de 4 h : 0,002 g/l.

TABLEAU IX.

| GRAMMES D'OXYDES POUR 1 000 CM³ DE SOLUTION |      |                  |      |                  |      |                  |      |                  |      |                  |
|---------------------------------------------|------|------------------|------|------------------|------|------------------|------|------------------|------|------------------|
| Température<br>(°C)                         | 15°  |                  | 30°  |                  | 50°  |                  | 70°  |                  | 100° |                  |
| Temps                                       | CaO  | SiO <sub>2</sub> | CaO  | SiO <sub>2</sub> | CaO  | SiO <sub>2</sub> | CaO  | SiO <sub>2</sub> | CaO  | SiO <sub>2</sub> |
| 15 mn ....                                  | 0,52 | 0,028            | 0,69 | 0,024            | 0,78 | 0,026            | 0,79 | 0,012            | 0,55 | 0,007            |
| 30 mn ....                                  | 0,64 | 0,012            | 0,98 | 0,010            | 0,91 | 0,004            | 0,84 | 0,002            | 0,67 | 0,002            |
| 1 h .....                                   | 0,80 | 0,004            | 1,17 | 0,004            | 1,01 | 0,002            | 0,90 | 0,002            | 0,64 | 0,002            |
| 2 h .....                                   | —    | —                | —    | —                | —    | —                | 0,88 | 0,002            | 0,62 | 0,002            |
| 4 h .....                                   | 1,18 | 0,002            | 1,31 | 0,002            | 1,15 | 0,002            | 0,80 | 0,002            | 0,57 | 0,002            |
| 6 h .....                                   | 1,27 | 0,002            | 1,40 | 0,002            | 1,08 | 0,002            | 0,74 | 0,002            | 0,59 | 0,002            |
| 24 h .....                                  | 1,42 | 0,002            | 1,17 | 0,002            | 0,99 | 0,002            | 0,72 | 0,002            | 0,58 | 0,002            |
| 2 j .....                                   | 1,40 | 0,002            | 1,16 | 0,002            | 0,95 | 0,002            | 0,72 | 0,002            | 0,57 | 0,002            |
| 3 j .....                                   | —    | —                | 1,16 | 0,002            | 0,93 | 0,002            | —    | —                | 0,57 | 0,002            |
| 4 j .....                                   | 1,35 | 0,002            | —    | —                | 0,94 | 0,002            | 0,71 | 0,002            | 0,57 | 0,002            |
| 5 j .....                                   | 1,30 | 0,002            | 1,16 | 0,002            | 0,93 | 0,002            | —    | —                | —    | —                |

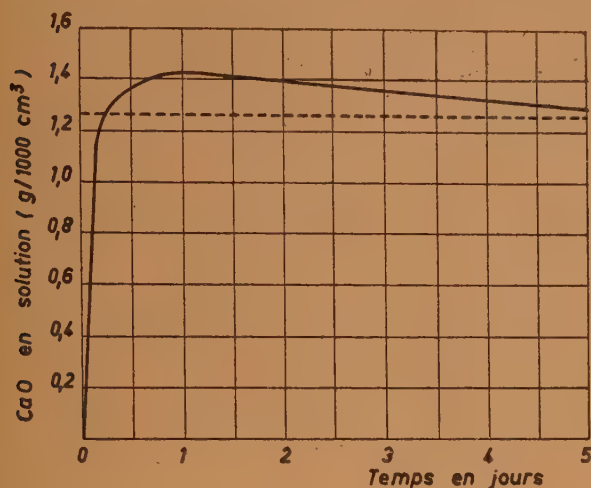


FIG. 19.

## 28. Essai à 30° C.

A 30° C la réaction est légèrement accélérée, la concentration maximum en chaux : 1,40 g/l ne varie pas sensiblement par rapport à l'essai à 15° C, mais comme la solubilité de la chaux à 30° C n'est que de 1,12 g/l, on voit que la sursaturation est plus forte.

## 29. Essai à 50° C.

A cette température, on note toujours la formation d'une solution fortement sursaturée en chaux, mais cette sursaturation a lieu cette fois au bout de 4 h seulement.

## 30. Essai à 70° C.

La solubilité de la chaux à 70° C étant de 0,76 g/l, on voit que l'on obtient rapidement (1 h environ) une solution sursaturée. Au bout de 30 mn, la concentration en silice de la solution est stable : 0,002 g/l.

## 31. Essai à 100° C.

Le maximum de sursaturation a lieu au bout de 30 mn environ ; et à partir de ce moment la teneur en silice ne varie plus.

Comme dans le cas du silicate bicalcique, les diagrammes de rayons X des produits hydratés sont identiques, les raies les plus intenses sont les raies de l'hydrate de chaux ; ce fait s'explique assez bien, car ce corps qui s'est déposé d'une solution sursaturée est bien cristallisé et se dépose en très gros cristaux. On note également les raies du silicate monocalcique hydraté et quelques raies peu intenses du silicate tricalcique anhydre.

Comme pour le silicate bicalcique, on voit donc que la chaleur a simplement pour effet d'accélérer la réaction. La figure 21 où l'on a porté en abscisses les températures et en ordonnées les temps pour atteindre le maximum de sursaturation, est caractéristique du phénomène.

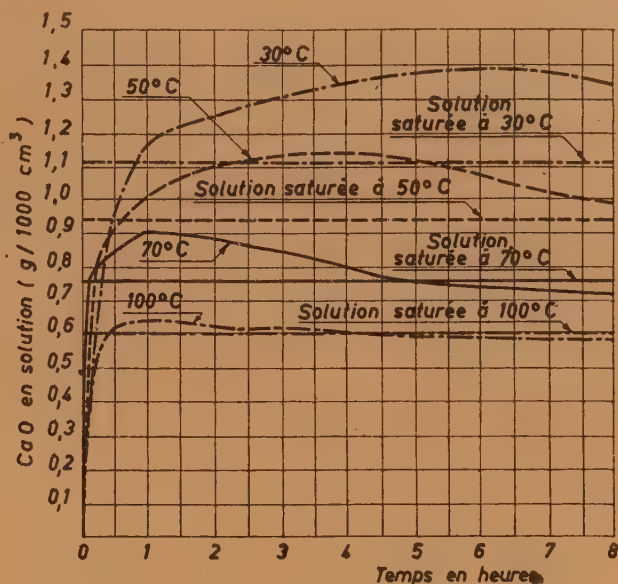


FIG. 20.

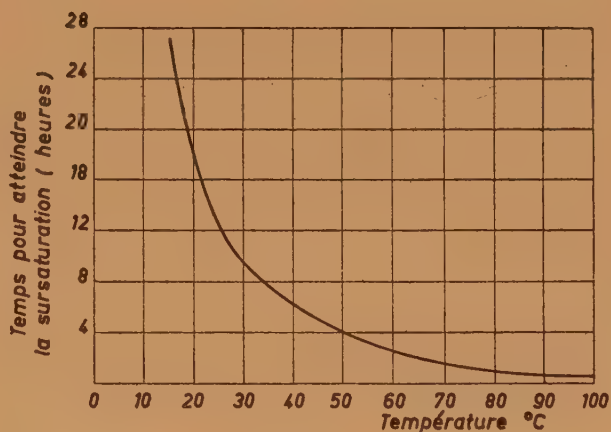


FIG. 21.

## 32. Conclusions.

La remarque principale suggérée par ces essais est qu'à la pression ordinaire, la température n'a pas d'influence sur la forme cristalline des hydrates qui prennent naissance lors de l'hydratation du silicate bicalcique  $\beta$  et du silicate tricalcique.

En second lieu, il faut remarquer que les réactions des deux silicates sont très différentes. Dans le cas du silicate bicalcique, il n'y a pas formation de solution sursaturée, la formation du silicate hydraté se fait par coagulation de la silice par la chaux, puis par fixation de cette dernière. Le silicate formé étant moins riche en chaux que le bicalcique, il y a libération de  $\text{Ca(OH)}_2$  qui se dissout jusqu'à saturation. Dans le cas du silicate tricalcique, on a également la réaction de coagulation de la silice et adsorption

de chaux, mais on a aussi formation d'une solution sursaturée comme pour les aluminates. Quant aux hydrates qui prennent naissance, les diagrammes de rayons X ne sont pas suffisamment clairs pour que l'on puisse être affirmatifs. Pour le silicate bicalcique, il est certain que le silicate monocalcique hydraté et l'hydrate de chaux ne sont pas les seuls produits d'hydratation. Dans le cas du silicate tricalcique, les seules raies nettes sont les raies de l'hydrate de chaux, mais il est probable que le silicate monocalcique dont on remarque également les raies, n'est pas non plus le seul silicate hydraté qui prend naissance.

Il n'y a donc qu'une seule chose que l'on puisse affirmer, c'est que l'accroissement de la température accélère considérablement la vitesse d'hydratation des silicates bicalcique et tricalcique, mais qu'elle n'a aucune influence sur les formes cristallines des hydrates (sous la pression atmosphérique).

### III. — ACTION DE L'EAU SUR LES CONSTITUANTS HYDRATÉS EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE

#### A) L'aluminate bicalcique hydraté : $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CaO} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

L'aluminate bicalcique hydraté a été préparé vers 1900 par ALLEN et ROGERS par action de l'aluminium à froid, sur l'eau de chaux ; il a été étudié depuis par de nombreux chercheurs : NORTH, PUCKALL, MARTIN, ASSARSSON, LEFOL et plus particulièrement par LAFUMA qui a déterminé ses limites de décomposition dans l'eau à la température ordinaire. Récemment, au cours d'une étude complète du système  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ , WELLS, CLARKE et MC MURDIE ont fait l'analyse radiocristallographique de ce composé.

#### 33. Préparation.

40 g de ciment alumineux ont été agités dans 2 l d'eau distillée. La solution filtrée a été mise au contact de 1 000 cm<sup>3</sup> d'eau de chaux saturée ; il s'est formé aussitôt un précipité chatoyant constitué par de fines aiguilles soyeuses.

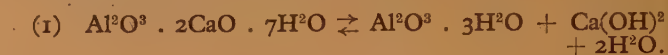
Filtré au bout de 15 j, ce précipité ne contenait plus que des hexagones ; il était alors séché sous vide en présence de  $\text{CaCl}_2$  anhydre. Le rendement étant très faible, 2 g environ, cette opération a été répétée de nombreuses fois. L'analyse chimique effectuée de temps en temps a montré que le rapport moléculaire  $\frac{\text{CaO}}{\text{Al}_2\text{O}_3}$  était toujours égal à deux ; par contre, bien que les conditions de dessiccation aient été toujours les mêmes, le nombre des molécules d'eau fixée variait entre 7 et 8.

#### 34. Essais d'hydrolyse.

L'hydrolyse de l'aluminate bicalcique a été étudiée aux températures suivantes : 15, 30, 50, 70 et 100° C.

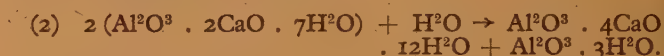
A chacune de ces températures, 5 g d'aluminate ont été agités dans 1 l d'eau distillée. Le tableau X donne les quantités de chaux et d'alumine en solution en fonction du temps.

A 15° C nous retrouvons exactement les limites indiquées par LAFUMA, à savoir :  $\text{CaO} = 0,16 \text{ g}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,05 \text{ g/l}$ . La réaction est alors la suivante :

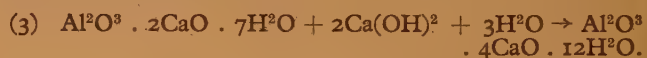


A 30° C les limites de décomposition ont l'air d'augmenter légèrement :  $\text{CaO} = 0,18 \text{ g}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,06 \text{ g}$ . La teneur en chaux se stabilise entre 24 h et 2 j puis décroît, alors que la teneur en alumine ne change pas.

L'analyse radiocristallographique effectuée sur le produit hydrolysé à cette température a révélé en plus des raies de l'aluminate bicalcique, trois raies fortes à 8,33, 7,73 et 4,88 Å. Le doublet à 8,33 et 7,73 Å est caractéristique de l'aluminate tétracalcique hydraté, quant à la raie 4,88, elle correspond à l'alumine hydratée  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . On a certainement la réaction :



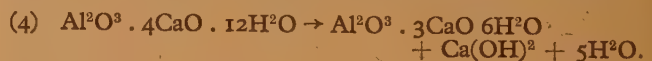
La présence d'aluminate tétracalcique permet d'expliquer également la décroissance, au bout d'un certain temps, de la teneur en chaux de la solution, car on peut admettre que la formation de ce composé se fasse aussi suivant la réaction



A 50° C le phénomène a la même allure, la limite de décomposition (chaux) augmente légèrement : 0,21 g/l, la teneur en alumine ne varie pas sensiblement. Puis la teneur en chaux de la solution décroît : 0,19 g à 3 j ; 0,17 g à 5 j et l'analyse radiocristallographique effectuée sur le produit hydrolysé à 5 j montre que l'on est en présence d'une quantité prépondérante d'aluminate tétracalcique.

A 70 et 100° C nous sommes déjà, au bout de 6 h, dans la période de décroissance de la teneur en chaux de la solution. A 70° C la concentration en alumine est la même qu'aux autres températures, au bout de 3 j il ne reste presque plus d'aluminate bicalcique et il n'y a aucune trace d'aluminate cubique ; mais au bout de 8 j, à 100° C, la teneur en chaux de la solution est de 0,21 g/l et l'on remarque alors, dans la phase solide, la présence de nombreux cristaux cubiques.

L'augmentation de la concentration en chaux peut s'expliquer par le fait que la formation d'aluminate tricalcique a lieu à partir d'aluminate tétracalcique. On doit donc avoir libération de chaux suivant la réaction :



L'examen des concentrations en chaux de la solution en fonction du temps permettrait donc de suivre assez facilement les divers phénomènes qui se passent au cours de l'hydrolyse de l'aluminate bicalcique hydraté aux températures élevées. Si l'on porte en ordonnées les concentrations en chaux de la solution et le temps en abscisses, on obtient des courbes de la forme suivante (fig. 22).

# LIANTS HYDRAULIQUES

TABEAU X.

| GRAMMES D'OXYDES POUR 1 000 CM <sup>3</sup> DE SOLUTION |      |                                |      |                                |      |                                |      |                                |      |                                |
|---------------------------------------------------------|------|--------------------------------|------|--------------------------------|------|--------------------------------|------|--------------------------------|------|--------------------------------|
| Température<br>(° C)                                    | 15°  |                                | 30°  |                                | 50°  |                                | 70°  |                                | 100° |                                |
| Temps                                                   | CaO  | Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup> | CaO  | Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup> | CaO  | Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup> | CaO  | Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup> | CaO  | Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup> |
| 6 h .....                                               | 0,16 | 0,05                           | 0,16 | 0,05                           | 0,20 | 0,05                           | 0,20 | 0,06                           | 0,13 | 0,04                           |
| 24 h .....                                              | 0,16 | 0,05                           | 0,18 | 0,06                           | 0,21 | 0,05                           | 0,14 | 0,06                           | 0,13 | 0,04                           |
| 2 j .....                                               | 0,16 | 0,05                           | 0,18 | 0,06                           | 0,21 | 0,05                           | 0,12 | 0,06                           | 0,12 | 0,03                           |
| 3 j .....                                               | 0,16 | 0,05                           | 0,17 | 0,06                           | 0,19 | 0,05                           | 0,12 | 0,06                           | 0,12 | 0,03                           |
| 5 j .....                                               | —    | —                              | —    | —                              | 0,17 | 0,05                           | —    | —                              | —    | —                              |
| 8 j .....                                               | —    | —                              | —    | —                              | —    | —                              | —    | —                              | 0,21 | 0,06                           |

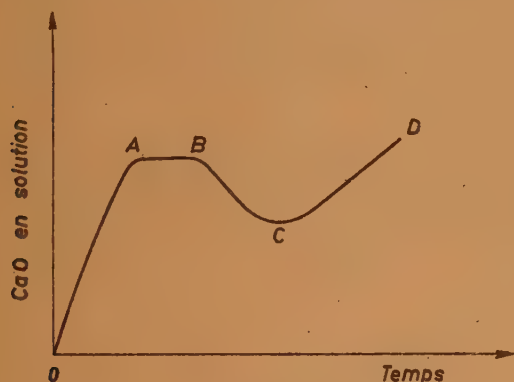


FIG. 22.

La branche OA correspond à la réaction (1) : hydrolyse de l'aluminate bicalcique; le point A correspond à la limite de décomposition.

Le palier AB correspond à la réaction (2) : formation d'aluminate tétracalcique avec précipitation d'alumine; la concentration en chaux ne change pas.

On peut admettre que, suivant la branche BC, la décroissance des teneurs en chaux est provoquée par la réaction (3) : transformation de l'aluminate bicalcique en aluminate tétracalcique par fixation de chaux.

Enfin la branche CD correspond à la réaction (4) : formation d'aluminate tricalcique à partir d'aluminate tétracalcique avec libération de chaux.

## B) L'aluminate tétracalcique hydraté :



L'aluminate tétracalcique hydraté a été découvert par LE CHATELIER et étudié par KUHLE, LAFUMA, LANSING, WELLS et MILLE FORET; il se présente en fines aiguilles hexagonales.

## 35. Préparation.

10 g de ciment alumineux ont été agités pendant 1 h dans 500 cm<sup>3</sup> d'eau distillée, après quoi la solution a été filtrée et mise en contact avec 2 500 cm<sup>3</sup> d'eau de chaux saturée; il s'est formé aussitôt une multitude d'aiguilles soyeuses. Au bout de 48 h le précipité a été filtré, essoré et séché sous vide en présence de chlorure de calcium anhydre.

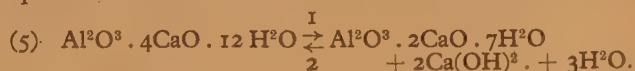
Cette opération a dû être répétée de nombreuses fois, le rendement étant faible (2 g environ). L'analyse du précipité séché effectuée de temps en temps a montré que le rapport moléculaire  $\frac{\text{CaO}}{\text{Al}^2\text{O}^3}$  était toujours égal à 4, seule la quantité d'eau variait légèrement d'une opération à l'autre. On a trouvé comme chiffres extrêmes (en molécules) : 12,05 et 12,41. On pouvait donc admettre que l'on avait bien affaire à l'aluminate  $\text{Al}^2\text{O}^3 \cdot 4\text{CaO} \cdot 12\text{H}^2\text{O}$ . D'ailleurs, l'analyse radiocristallographique a révélé le doublet intense à 8,33 et 7,73 Å, ainsi qu'une raie forte à 4,02 Å qui correspondent exactement aux données de l'A. S. T. M.

## 36. Essais d'hydrolyse.

A toutes les températures, 10 g d'aluminate tétracalcique ont été agités dans 1 l d'eau distillée; la chaux et l'alumine en solution étaient dosés sur des prises de 50 cm<sup>3</sup>.

A 15° C (tableau XI), la teneur en chaux de la solution croît régulièrement pour se stabiliser à 1,08 g/l qui est la limite trouvée par LAFUMA. Il n'y a pas d'alumine en solution.

On peut admettre que la décomposition se fait suivant l'équation :



A 30° C le phénomène conserve à peu près la même allure. La décomposition semble un peu moins rapide et la limite d'hydrolyse n'est pas changée.

TABLEAU XI.

| GRAMMES D'OXYDES POUR 1 000 CM <sup>3</sup> DE SOLUTION |      |                                |      |                                |      |                                |      |                                |      |                                |
|---------------------------------------------------------|------|--------------------------------|------|--------------------------------|------|--------------------------------|------|--------------------------------|------|--------------------------------|
| Température<br>(° C)                                    | 15°  |                                | 30°  |                                | 50°  |                                | 70°  |                                | 100° |                                |
| Temps                                                   | CaO  | Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup> | CaO  | Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup> | CaO  | Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup> | CaO  | Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup> | CaO  | Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup> |
| 6 h .....                                               | 0,92 | 0                              | 0,83 | 0                              | 0,94 | 0                              | 0,75 | 0,030                          | 0,67 | 0,034                          |
| 24 h .....                                              | 1,08 | 0                              | 0,92 | 0                              | 0,95 | 0                              | 0,67 | 0,034                          | 0,67 | 0,056                          |
| 2 j .....                                               | 1,08 | 0                              | 1,08 | 0                              | 0,94 | 0                              | —    | —                              | 0,67 | 0,056                          |
| 3 j .....                                               | —    | 0                              | 1,08 | 0                              | 0,88 | 0,056                          | 0,57 | 0,044                          | 0,64 | 0,056                          |
| 4 j .....                                               | —    | 0                              | 1,08 | 0                              | 0,86 | 0,063                          | 0,55 | 0,057                          | 0,63 | 0,056                          |
| 8 j .....                                               |      |                                |      |                                |      |                                |      |                                | 0,68 | 0,060                          |

A 50° C le tableau XI montre qu'entre 6 h et 2 j la teneur en chaux de la solution correspond à peu près à la limite de solubilité de ce composé à cette température. Au bout de 3 j, la quantité de chaux a légèrement diminué et il apparaît un peu d'alumine en solution. L'examen microscopique révèle la présence de petits cristaux cubiques et l'analyse radiocristallographique montre qu'il s'agit d'aluminate tricalcique :  $\text{Al}^{2}\text{O}^{3} \cdot 3\text{CaO} \cdot 6\text{H}^{2}\text{O}$ .

A 70° C, au bout de 6 h, on a 0,75 g de CaO en solution et un peu d'alumine ; on remarque également la présence de cristaux cubiques dont le nombre s'accroît sans cesse tandis que la teneur en alumine croît légèrement et que la concentration en chaux qui était de 0,75 g/l au bout de 6 h, passe à 0,55 g au bout de 4 j.

Cette baisse de la teneur en chaux au fur et à mesure que la quantité d'aluminate cubique croît est assez difficile à interpréter. On peut admettre toutefois qu'au début, la réaction (5) a lieu dans le sens 1 et il y a libération de chaux ; mais les essais effectués sur l'aluminate bicalcique ont montré que ce composé était très instable à haute température et se transformait d'abord en aluminate tétracalcique.

La réaction (5) doit donc s'inverser assez rapidement et il y a adsorption de chaux.

D'autre part, nous avons vu que la transformation de l'aluminate tétracalcique en aluminate cubique libère de la chaux, et par suite, au bout d'un certain temps, la concentration en chaux de la solution doit augmenter car seule la réaction (4) continue de s'effectuer.

C'est bien ce qui a été confirmé au cours de l'essai à 100° C. A cette température on remarque qu'au bout de 6 h, il y a déjà des cristaux cubiques ; la teneur en chaux de la solution, 0,67 g/l, est à peu près la limite de solubilité de l'hydrate de chaux à 100° C. Cette teneur, qui se maintient à peu près constante pendant 2 j, décroît ensuite, passe par un minimum, puis se remet à croître, et au bout de 8 j elle est de 0,68 g/l. Nous sommes alors en présence d'une quantité prépondérante de cristaux cubiques.

Ici encore, l'examen des concentrations en chaux de

la solution en fonction du temps rend un compte assez exact des phénomènes successifs que l'on observe lors de l'hydrolyse de l'aluminate tétracalcique aux températures élevées.

On a d'abord une augmentation de la concentration jusqu'à la limite de décomposition. Ensuite on note une décroissance qui doit provenir d'une inversion du sens de la réaction, puis les concentrations recommencent à croître, du fait de la transformation de l'aluminate tétracalcique en aluminate tricalcique cubique avec libération de chaux.

### 37. Conclusions.

A la suite des travaux de PUCKALL, GRACE et THORVALDSON, LAFUMA, on avait pu conclure que le seul aluminate de calcium hydraté stable, quelles que soient les conditions de concentration et de température, était l'aluminate tricalcique cubique ; nos essais ont précisé les phénomènes de transformation des aluminates bi-et tétracalcique dans leurs eaux mères. On voit que la transformation en aluminate cubique est d'autant plus rapide que la température est plus élevée, mais le fait remarquable à retenir est que cette transformation se fait à partir d'aluminate tétracalcique, et il convient de noter en particulier, la transformation dans son eau-mère de l'aluminate bicalcique en aluminate tétracalcique, transformation qui s'accélère considérablement avec la température.

### C) L'aluminate tricalcique cubique : $\text{Al}^{2}\text{O}^{3} \cdot 3\text{CaO} \cdot 6\text{H}^{2}\text{O}$ .

L'aluminate tricalcique hydraté cubique a été étudiée par ALLEN et ROGERS, PUCKALL, THORVALDSON, GRACE, VIGFUSSEN, EITEL, LAFUMA, LEDUC, LEFOL, WELLS, CLARKE, MC MURDIE. Il a été reconnu par ces différents auteurs que ce composé se dissolvait dans l'eau sans décomposition, mais les recherches sur les variations de la solubilité en fonction de la température étant très peu nombreuses, cette étude entrait directement dans le cadre de notre travail.

## 38. Préparation.

Il existe plusieurs méthodes de préparation de l'aluminate cubique. THORVALDSON préparait ce sel en hydratant de l'aluminate tricalcique anhydre ou un mélange d'alumine et de chaux dans la vapeur d'eau à 150° C. LEDUC a indiqué une autre méthode de préparation à partir du nitrate d'aluminium et de la chaux. Cette méthode consiste à ajouter à une solution de nitrate d'aluminium (à la concentration de 10 g de  $(\text{NO}_3)_3\text{Al} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  par litre) de la chaux solide pure en quantité légèrement inférieure à celle qui est théoriquement nécessaire ( $6\text{CaO}$  pour  $2(\text{NO}_3)_3\text{Al}$ ) et en chauffant rapidement à 120° C à l'autoclave. Il obtenait ainsi de gros cristaux très purs ne présentant pas de biréfringence. Mais la méthode la plus simple consiste à partir d'une solution d'aluminate monocalcique et d'eau de chaux; on prépare ainsi l'aluminate tricalcique par ébullition sous la pression atmosphérique.

Nous avons donc adopté cette dernière méthode, et pour ce faire, 20 g de ciment alumineux ont été agités dans 1 l d'eau distillée pendant 1 h, après quoi la solution filtrée a été mélangée à 1 700 cm<sup>3</sup> d'eau de chaux saturée et le tout a été porté à l'ébullition pendant 3 h. Le précipité a été ensuite essoré et séché sous vide en présence de  $\text{CaCl}_2$  anhydre. Le rendement était très faible : 1,8 g environ et cette opération a dû être répétée plusieurs fois. L'analyse chimique effectuée de temps en temps a donné la composition suivante :  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaO} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  et les examens microscopiques et radiocristallographiques ont confirmé que l'on avait bien affaire à ce composé.

## 39. Résultats des essais.

La solubilité de l'aluminate cubique a été mesurée aux températures suivantes : 15, 30, 50, 70, 100° C. A chacune

de ces températures, 3 g de ce sel ont été agités dans 3 l d'eau distillée; les résultats sont consignés dans le tableau XII et sur la figure 23.

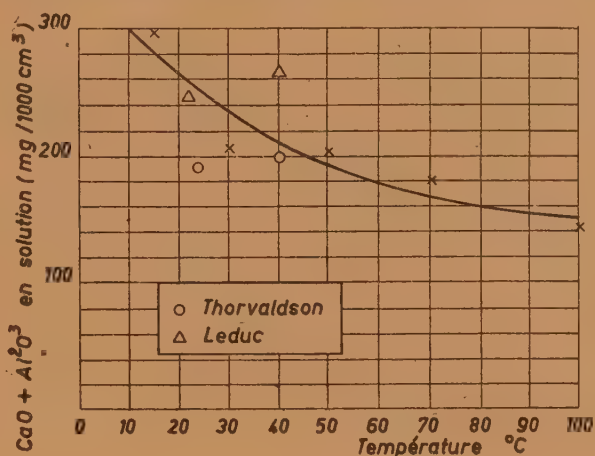


FIG. 23.

On remarque tout d'abord qu'à 15° C l'équilibre est atteint très lentement. Ensuite, au fur et à mesure que la température s'élève, l'équilibre est atteint de plus en plus rapidement mais la solubilité décroît régulièrement. Les rapports moléculaires  $\frac{\text{CaO}}{\text{Al}_2\text{O}_3}$  varient, suivant les essais, entre 2,95 et 3,08, cela est dû à la précision insuffisante du dosage titrimétrique de l'alumine.

Ces résultats permettent d'interpréter les différences remarquées dans les chiffres donnés par différents auteurs

TABLEAU XII.

| GRAMMES D'OXYDES POUR 1 000 CM <sup>3</sup> DE SOLUTION |        |                                |                                      |        |                                |                                      |        |                                |                                      |        |                                |                                      |        |                                |                                      |
|---------------------------------------------------------|--------|--------------------------------|--------------------------------------|--------|--------------------------------|--------------------------------------|--------|--------------------------------|--------------------------------------|--------|--------------------------------|--------------------------------------|--------|--------------------------------|--------------------------------------|
| Température (°C)                                        | 15°    |                                |                                      | 30°    |                                |                                      | 50°    |                                |                                      | 70°    |                                |                                      | 100°   |                                |                                      |
| Temps                                                   | CaO    | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO    | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO    | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO    | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO    | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| 15 mn.                                                  | —      | —                              | —                                    | —      | —                              | —                                    | —      | —                              | —                                    | 0,1064 | 0,0639                         | 0,1703                               | 0,0840 | 0,0520                         | 0,1360                               |
| 30 mn.                                                  | —      | —                              | —                                    | —      | —                              | —                                    | —      | —                              | —                                    | 0,1120 | 0,0683                         | 0,1803                               | 0,0896 | 0,0547                         | 0,1443                               |
| 1 h...                                                  | 0,0392 | 0,0238                         | 0,0630                               | 0,0728 | 0,0442                         | 0,1170                               | 0,1232 | 0,0754                         | 0,1986                               | 0,1120 | 0,0683                         | 0,1803                               | 0,0896 | 0,0547                         | 0,1443                               |
| 6 h...                                                  | 0,0728 | 0,0442                         | 0,1170                               | 0,1176 | 0,0707                         | 0,1883                               | 0,1280 | 0,0775                         | 0,2055                               | 0,1120 | 0,0683                         | 0,1803                               | 0,0896 | 0,0547                         | 0,1443                               |
| 24 h...                                                 | 0,0896 | 0,0544                         | 0,1440                               | 0,1232 | 0,0754                         | 0,1986                               | 0,1280 | 0,0775                         | 0,2055                               | 0,1120 | 0,0683                         | 0,1803                               | 0,0896 | 0,0547                         | 0,1443                               |
| 2 j ..                                                  | 0,1008 | 0,0629                         | 0,1637                               | 0,1288 | 0,0788                         | 0,2076                               | 0,1280 | 0,0775                         | 0,2055                               | 0,1120 | 0,0683                         | 0,1803                               | 0,0896 | 0,0547                         | 0,1443                               |
| 3 j ..                                                  | 0,1064 | 0,0629                         | 0,1693                               | 0,1288 | 0,0788                         | 0,2076                               | 0,1280 | 0,0775                         | 0,2055                               | 0,1120 | 0,0683                         | 0,1803                               | 0,0896 | 0,0547                         | 0,1443                               |
| 4 j ..                                                  | 0,1120 | 0,0697                         | 0,1817                               | 0,1288 | 0,0788                         | 0,2076                               | 0,1280 | 0,0775                         | 0,2055                               | 0,1120 | 0,0683                         | 0,1803                               | 0,0896 | 0,0547                         | 0,1443                               |
| 8 j ..                                                  | 0,1848 | 0,1124                         | 0,2972                               | —      | —                              | —                                    | —      | —                              | —                                    | —      | —                              | —                                    | —      | —                              | —                                    |

sur la solubilité de l'aluminate cubique. THORVALDSON donnait en  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaO}$  par litre : à  $21^\circ\text{C}$  : 0,246 g ; à  $40^\circ\text{C}$  : 0,268 g. LEDUC indiquait à  $23^\circ\text{C}$  : 0,1925 g ; à  $40^\circ\text{C}$  : 0,2008 g.

La différence entre les solubilités à  $21^\circ\text{C}$  et  $23^\circ\text{C}$  est anormale, elle provient certainement du fait que ces deux chercheurs n'ont pas effectué leur dosage après le même temps ; d'autre part, leurs chiffres semblent indiquer que la solubilité croît en fonction de la température.

Ces résultats paraissent en contradiction avec les nôtres, mais nous pensons que cette contradiction n'est qu'apparente. Il est probable en effet, que les valeurs de solubilité à 21 et  $23^\circ\text{C}$  indiquées par THORVALDSON et LEDUC, ne correspondent pas à des solubilités à l'équilibre et sont trop faibles. Si l'on examine la figure 24 qui donne la concentration  $C$  de la solution en fonction du temps, on voit que les courbes se coupent et qu'il est par suite très important de tenir compte des vitesses de dissolution, surtout aux basses températures où elles sont très petites.

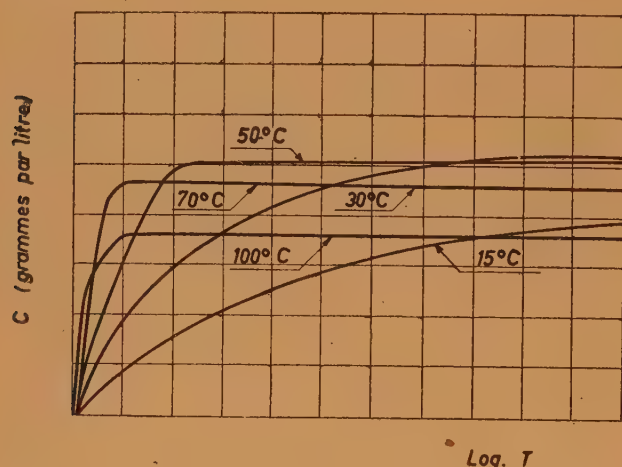


FIG. 24.

Nous avons essayé de confirmer nos résultats en examinant le signe de la chaleur de dissolution de l'aluminate cubique. Nous avons vu, au chapitre 1<sup>er</sup>, que l'examen de la chaleur « limite » de dissolution permettait de prévoir les variations de la solubilité en fonction de la température et nous avons indiqué une relation thermodynamique entre la température et la solubilité.

Il est bon de signaler que LE CHATELIER, dès 1885, avait donné une relation entre ces deux grandeurs :

$$500L \frac{dT}{T^2} + i \frac{dC}{C} = 0$$

où  $L$  figurait l'effet thermique mis en jeu par le passage du sel à l'état dissout, et  $i$  un coefficient constant indépendant de la température et de la concentration, mais dépendant de la nature du sel.

Il nous fallait donc connaître le signe de la « chaleur limite » de dissolution de l'aluminate cubique. Généralement cette détermination est très difficile, car la valeur de la chaleur limite de dissolution se déduit de la connaissance des autres chaleurs de dissolution, qu'il faut par suite mesurer très soigneusement. Ces différentes grandeurs sont liées par les relations suivantes (qui résultent de l'application immédiate du principe de l'état initial et de l'état final).

$$\begin{aligned} I &= Q - D \\ L &= Q - D - E \end{aligned}$$

où :

- $I$  = chaleur intégrale de dissolution;
- $L$  = chaleur limite de dissolution;
- $Q$  = chaleur initiale de dissolution;
- $D$  = chaleur de dilution;
- $E$  = chaleur d'addition.

Or, c'est absolument  $L$  qu'il faut connaître, car c'est cette grandeur qui figure dans les formules. D'ailleurs les différentes chaleurs de dissolution n'ont pas obligatoirement le même signe et un cas typique est celui du chlorure cuivrique bihydraté  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  qui a une chaleur limite de dissolution négative et une chaleur de dilution positive.

Il se trouve heureusement que pour les sels peu solubles, dont les solutions saturées sont peu concentrées,  $Q$ ,  $I$  et  $L$  coïncident et de ce fait, nous avons pu nous contenter de déterminer simplement la chaleur initiale de dissolution de l'aluminate tricalcique.

Nous avons trouvé que cette chaleur était positive, sa valeur exacte est peu sûre du fait de la lenteur de la dissolution, nous pensons toutefois qu'elle est voisine de + 1,4 Cal. Nos résultats se sont donc trouvés confirmés.

On a vu d'autre part que si la solution diminuait avec la température, la vitesse de dissolution augmentait ; ces deux faits ne sont pas contradictoires. En effet, la chaleur de dissolution n'intervient pas dans le phénomène cinétique que l'on peut exprimer de la façon suivante : si l'on appelle  $S$  la surface des cristaux placés dans le solvant uniformément agité,  $C_0$  la concentration à saturation,  $C_1$  la concentration,  $t$  unités de temps après le commencement de l'expérience et si l'on admet (NOYES et WHITNEY) qu'à chaque instant il y a saturation sur l'interface solution cristal et que la vitesse de diffusion de la solution saturée dans l'intérieur du solvant détermine seule le phénomène de dissolution, la vitesse de dissolution peut se mettre sous la forme suivante :

$$\frac{dC_1}{dt} = k \cdot S (C_0 - C_1).$$

Si l'on introduit le coefficient de diffusion  $D$  et l'épaisseur de la couche  $\delta$ , l'équation devient :

$$\frac{dC_1}{dt} = \frac{D}{\delta} \cdot S (C_0 - C_1).$$

Comme  $D$  croît avec la température on voit que la vitesse de dissolution variera dans le même sens.

40. Conclusions.

Nos essais sur la solubilité de l'aluminate cubique ont confirmé les travaux précédents en montrant que cet aluminat est soluble sans décomposition, mais on a pu voir qu'à la température ordinaire, l'état d'équilibre est très long à obtenir; par contre, quand la température s'élève, cet équilibre est atteint de plus en plus rapidement.

On a vu également que contrairement à ce que l'on pensait, la solubilité de l'aluminate cubique décroît en fonction de la température. Cette conclusion a été confirmée par la détermination du signe de la chaleur de dissolution.

D) Silicate monocalcique hydraté :



Comme nous l'avons vu au chapitre I<sup>er</sup>, le silicate monocalcique hydraté se forme lors de l'hydratation du silicate tricalcique et du silicate bicalcique; mais il y a alors adsorption de chaux, de sorte que ce mode de préparation est peu recommandable. Il vaut beaucoup mieux précipiter un silicate alcalin par un sel de chaux. C'est ce dernier procédé que nous avons utilisé en employant les proportions indiquées par LEFOL.

On dissout 100 g de  $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  dans l'eau de chaux et l'on filtre le précipité d'oxychlorure de calcium qui se forme aussitôt. Dans la liqueur obtenue on verse doucement, en agitant, 1 l d'une solution dans l'eau distillée de 30 cm<sup>3</sup> de silicate de sodium à 35-37° B.

Le précipité de silicate de calcium a été filtré, lavé à l'eau de chaux jusqu'à disparition de l'ion chlore, essoré puis séché sous vide en présence de chlorure de calcium anhydre.

La formule du produit obtenu était la suivante :  $\text{SiO}_2 \cdot 1,04\text{CaO} \cdot 1,96\text{H}_2\text{O}$ . Une seconde analyse effectuée sur le même produit ayant séjourné quelques heures dans l'atmosphère du laboratoire a conduit à la formule :  $\text{SiO}_2 \cdot 1,04\text{CaO} \cdot 2,47\text{H}_2\text{O}$ ; on retrouve bien le silicate

décrit par LE CHATELIER et ceci confirme en outre la remarque de LEFOL qui avait signalé que l'hydrate à  $2\text{H}_2\text{O}$  avait tendance à s'emparer d'eau semblant posséder un caractère zéolithique.

Pour les hygrométries moyennes, on a 2,5 molécules d'eau fixée.

L'analyse radiocristallographique a donné un spectre (tableau XIII) qui est à rapprocher de celui obtenu par Mlle FORET sur un silicate monocalcique hydraté obtenu sous pression; ce spectre était à peu près identique à celui obtenu par JOLIBOIS et CHASSEVENT sur un produit préparé en mélangeant une solution colloïdale de silice et de l'eau de chaux. Ces spectres se rapprochaient d'ailleurs sensiblement du spectre de la Xonotlite :  $5\text{SiO}_2 \cdot 5\text{CaO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

TABLEAU XIII.

| DISTANCES DES LIGNES<br>en mm | INTENSITÉ | DISTANCES DES RAIES<br>en Å |
|-------------------------------|-----------|-----------------------------|
| 14,8                          | ff        | 6,7                         |
| 17,1                          | ff        | 5,4                         |
| 18,9                          | ff        | 4,9                         |
| 20,9                          | F         | 4,45                        |
| 23,5                          | f         | 3,97                        |
| 29,9                          | tF        | 3,14                        |
| 32,1                          | m         | 2,93                        |
| 33,7                          | m         | 2,80                        |
| 36,6                          | m         | 2,57                        |
| 38,5                          | m         | 2,45                        |
| 40                            | m         | 2,36                        |
| 42,2                          | m         | 2,24                        |
| 43,9                          | m         | 2,16                        |
| 46,5                          | diffus    | 2,04                        |
| 47,9                          | F         | 1,99                        |
| 48,1                          | F         | 1,98                        |
| 49,2                          | f         | 1,94                        |
| 50,8                          | diffus    | 1,88                        |
| 58                            | ff        | 1,66                        |
| 61                            | ff        | 1,59                        |

TABLEAU XIV.

| GRAMMES D'OXYDES POUR 1 000 CM <sup>3</sup> DE SOLUTION |       |                  |       |                  |       |                  |       |                  |       |                  |
|---------------------------------------------------------|-------|------------------|-------|------------------|-------|------------------|-------|------------------|-------|------------------|
| Température<br>(° C)                                    | 15°   |                  | 30°   |                  | 50°   |                  | 70°   |                  | 100°  |                  |
| Temps                                                   | CaO   | SiO <sub>2</sub> | CaO   | SiO <sub>2</sub> | CaO   | SiO <sub>2</sub> | CaO   | SiO <sub>2</sub> | CaO   | SiO <sub>2</sub> |
| 1 h . . . . .                                           | 0,044 | 0,046            | 0,056 | 0,058            | 0,064 | 0,050            | 0,070 | 0,066            | 0,072 | 0,060            |
| 3 h . . . . .                                           | 0,044 | 0,046            | 0,060 | 0,050            | 0,064 | 0,045            | 0,070 | 0,060            | 0,072 | 0,058            |
| 6 h . . . . .                                           | 0,046 | 0,040            | 0,060 | 0,046            | 0,064 | 0,040            | 0,070 | 0,054            | 0,072 | 0,050            |
| 24 h . . . . .                                          | 0,052 | 0,036            | 0,060 | 0,040            | 0,064 | 0,036            | 0,070 | 0,050            | 0,072 | 0,045            |
| 2 j . . . . .                                           | 0,052 | 0,030            | 0,060 | 0,036            | 0,064 | 0,030            | 0,070 | 0,050            | 0,072 | 0,030            |
| 3 j . . . . .                                           | 0,052 | 0,020            | 0,060 | 0,030            | 0,064 | 0,030            | 0,070 | 0,042            | 0,072 | 0,020            |

ESSAIS D'HYDROLYSE

A chacune des températures suivantes : 15, 30, 50, 70, 100° C, 2 g de silicate monocalcique hydraté ont été agités dans 1 l d'eau distillée. Le tableau XIV donne les quantités de chaux et de silice en solution en fonction du temps.

A 15° C, on voit qu'au bout de 1 h on a en solution de la chaux et de la silice en proportion équimoléculaire, puis la teneur en silice décroît par suite de la précipitation de silice gélatineuse.

Le diagramme de rayons X effectué sur le produit décomposé par l'eau est identique à celui obtenu sur le silicate initial.

L'examen du tableau XIV montre que la limite de décomposition croît légèrement avec la température mais que la précipitation de silice gélatineuse n'a pas l'air de suivre une loi définie. Les spectres de rayons X effectués sur les produits hydrolysés à 3 j se sont révélés en tous

points identiques et ont donné les raies indiquées dans le tableau XIII.

Conclusions.

Au cours de ces essais nous avons retrouvé la limite de décomposition du silicate monocalcique hydraté indiquée par LE CHATELIER et nos essais aux températures élevées ont montré que cette limite de décomposition augmentait régulièrement avec la température. Les diagrammes de rayons X ayant montré qu'il n'y avait aucun changement de structure cristalline du silicate hydraté, on peut penser que l'on a affaire à une simple solubilisation, le rapport moléculaire  $\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2}$  ne reste pas égal à 1 car la silice précipite sous forme de gel.

A la suite de ces essais on peut donc affirmer qu'il ne se forme pas silicate de calcium hydraté défini plus riche en silice que le silicate monocalcique (sous la pression atmosphérique).

CHAPITRE IV

CONCLUSIONS. APPLICATIONS A LA CHIMIE DES CIMENTS

De ce travail, où nous avons étudié l'action de l'eau à différentes températures sur les constituants des ciments, il ressort :

1° Pour l'aluminat monocalcique il faut retenir que l'aluminat hydraté, qui prend naissance à la température ordinaire, n'est pas l'aluminat hexagonal  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CaO} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . C'est bien un aluminat hexagonal, mais son spectre de rayons X est très différent de celui de l'aluminat à sept molécules d'eau, il est caractérisé notamment par une raie à 14,6 Å. D'autre part, un phénomène curieux a lieu à 30° C ; à cette température, la solution sursaturée se conserve assez longtemps, ce qui entraîne un retard notable à la cristallisation. Il faut noter d'ailleurs que le phénomène est plus marqué pour le ciment alumineux que pour l'aluminat monocalcique pur. Au-dessus de 30° C, on remarque une évolution de l'aluminat hexagonal vers la forme cubique :  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaO} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , cette évolution étant d'autant plus rapide que la température est plus élevée.

2° L'aluminat tricalcique réagit très rapidement avec l'eau, on obtient en quelques minutes une solution sursaturée, qui laisse déposer des cristaux hexagonaux d'aluminat tricalcique hexagonal :  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaO} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , caractérisé par des raies fortes à 7,55, 3,77, 3,29, 2,84 Å. Par contre, dans l'eau de chaux on obtient l'aluminat tétracalcique hexagonal :  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{CaO} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  qui a été mis en évidence par les rayons X et par sa limite de décomposition. Pour les températures supérieures à 20° C,

la réaction est notablement accélérée et l'on note une évolution rapide vers la variété cubique.

3° L'aluminoferrite tétracalcique donne très rapidement, à la température ordinaire, une solution sursaturée contenant de la chaux et de l'alumine. Cette solution sursaturée laisse déposer des cristaux hexagonaux d'aluminat bicalcique :  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CaO} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  très bien mis en évidence par son spectre de rayons X, et de l'aluminat cubique  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaO} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ; il se forme également un gel amorphe de ferrite de calcium. En fonction du temps on note une évolution de la variété hexagonale vers la forme cubique et une dissociation du gel de ferrite de calcium avec formation d'hématite. La chaleur a pour effet d'accélérer ces deux phénomènes, par contre son action sur la vitesse de dissolution du produit anhydre présente une anomalie. Cette vitesse diminue de 15 à 50° C et augmente de 50 à 100° C (fig. 15) ; comme nous l'avons indiqué au paragraphe 21, nous pensons que ce phénomène est dû au gel de ferrite de calcium, dont la dissociation rapide, au-dessus de 50° C, annule l'effet retardateur de la dissolution.

4° A la température ordinaire, le silicate bicalcique  $\beta$  est attaqué assez lentement par l'eau, la solution s'enrichit progressivement en chaux, alors que la silice est assez rapidement coagulée. Au bout de 15 j, la solution est saturée en chaux et ne contient plus que des traces de silice : 0,002 g/l.

Le diagramme de rayons X, obtenu sur le produit

hydraté, révèle de nombreuses raies, qui montrent que le silicate monocalcique hydraté et l'hydrate de chaux ne sont pas les seuls produits d'hydratation. Les raies supplémentaires ne correspondent pas aux raies des silicates hydratés naturels connus.

La chaleur a pour effet d'augmenter la vitesse de réaction, mais on n'a jamais de sursaturation en chaux ; la coagulation de la silice est accélérée, mais il n'y a aucune modification dans la structure cristalline des hydrates qui prennent naissance.

5° Le silicate tricalcique voit sa réaction avec l'eau considérablement accélérée par la chaleur. On obtient des solutions fortement sursaturées, mais comme dans le cas du silicate bicalcique, la forme cristalline des hydrates qui prennent naissance n'est pas affectée par la chaleur. Les diagrammes de rayons X obtenus sur le silicate tricalcique hydraté à des températures comprises entre 15 et 100° C se sont révélés en tous points identiques. Les raies les plus intenses sont les raies de l'hydrate de chaux qui est bien cristallisé, mais on note à côté de ces raies et des raies du silicate monocalcique hydraté, quelques raies supplémentaires qui donnent à penser que d'autres hydrates sont également présents.

6° Des essais d'hydrolyse sur l'aluminat bicalcique hexagonal, il faut retenir la transformation de ce composé en aluminat tétracalcique avec précipitation d'alumine, transformation qui est considérablement accélérée par la chaleur ; la transformation en aluminat cubique se fait ultérieurement. Dans le cas de l'aluminat tétracalcique hexagonal, la transformation en variété cubique est beaucoup plus rapide.

7° L'étude effectuée sur l'aluminat tricalcique cubique a montré que, si la vitesse de dissolution augmentait en fonction de la température, la solubilité, par contre, diminuait. Cette conclusion a été vérifiée par la détermination du signe de la chaleur de dissolution.

8° Les essais effectués sur le silicate monocalcique hydraté montrent qu'il y a au début une simple solubilisation, le rapport moléculaire  $\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2}$  en solution étant égal à 1. Puis la silice précipite sous forme de gel. La chaleur a simplement pour effet d'augmenter la limite de décomposition et les diagrammes de rayons X effectués sur les produits hydrolysés étant identiques au diagramme du produit de départ, on peut être certain qu'il n'existe pas de silicate de calcium hydraté moins riche en chaux que le silicate monocalcique (sous la pression atmosphérique).

Ces conclusions suggèrent plusieurs remarques au sujet de la chimie des ciments.

## 1° Ciment alumineux.

Le retard à la prise des ciments alumineux à 30° C s'explique facilement si l'on considère que les solutions sursaturées se conservent plusieurs heures, voire plusieurs jours, à cette température.

La transformation de l'aluminat hexagonal en variété cubique explique les chutes de résistance des bétons de ciment alumineux.

Pour des causes multiples : humidité, élévation de la température, concentration en chaux du milieu de conservation, etc., l'aluminat hexagonal qui constitue le ciment alumineux durci a tendance à se transformer en la variété stable : l'aluminat tricalcique cubique.

On sait que le durcissement des ciments est dû à l'enchevêtrement des cristaux, qui se soudent ensuite plus ou moins complètement suivant leurs orientations relatives, et que ce sont ces forces de liaisons qui assurent la cohésion de l'ensemble. Le changement du système cristallin donne de nouveaux cristaux dont la résistance intrinsèque est peut-être aussi grande que celle des précédents, mais il s'accompagne de la destruction des forces de liaisons intercristallines. On a un ensemble de cristaux qui ne sont plus liés entre eux. Ce fait est facilement vérifiable sur les bétons de ciment alumineux altérés, dont les agrégats apparents peuvent être arrachés très facilement et que l'on peut réduire facilement en poussière sous la simple pression des doigts.

En résumé, on peut dire que l'évolution de l'aluminat hexagonal vers la forme cubique s'accompagne de la destruction des forces de liaisons entre les cristaux, ce qui provoque une chute progressive de la résistance mécanique de l'ensemble.

D'autre part, la dissociation du ferrite de calcium hydraté avec formation d'hématite peut donner une explication de la couleur brun chocolat du ciment alumineux décomposé.

Il faut remarquer également que la présence de l'aluminoferrite dans le ciment alumineux joue un rôle nuisible, car ce constituant donne en s'hydratant de l'aluminat cubique et introduit ainsi des germes de décomposition.

## 2° Ciments à prise rapide.

L'action de la chaleur sur les ciments à prise rapide donne des résultats essentiellement différents suivant les ciments essayés. Voici, par exemple, les résultats obtenus par DAVEY.

TABLEAU XV.

| CIMENT | DÉBUT DE PRISE (EN HEURES) |       |
|--------|----------------------------|-------|
|        | 3° C                       | 16° C |
| A      | 4,50                       | 1,42  |
| B      | 0,75                       | 1,33  |
| C      | 1,17                       | 1,17  |
| D      | 3,50                       | 2,67  |
| E      | 1,08                       | 1,33  |
| F      | 2,92                       | 2,67  |
| G      | 0,50                       | 1,83  |

On voit que pour certains ciments, le temps de prise diminue en fonction de la température alors que pour d'autres il augmente. Nous pensons que cette anomalie est due à l'aluminoferrite qui peut exister en proportion importante dans les ciments prompts. En effet nous avons vu que la vitesse de dissolution de l'aluminoferrite diminuait entre 15 et 50° C et ce phénomène peut expliquer pourquoi certains ciments prompts voient leur temps de prise augmenter avec la température. Malheureusement,

DAVEY n'ayant pas donné les analyses des ciments essayés, notre hypothèse n'a pu être vérifiée entièrement.

En résumé, nous pensons que pour les ciments à prise rapide, les vitesses de prise en fonction de la température sont essentiellement fonction des proportions relatives d'aluminate tricalcique et d'aluminoferrite. Pour les ciments contenant peu d'aluminoferrite, le temps de prise diminue considérablement avec la température, ce qui est normal puisque le constituant principal, l'aluminate tricalcique, a son hydratation accélérée par la chaleur. Au contraire, pour les ciments qui contiennent une proportion assez forte d'aluminoferrite (10 % par exemple) ce constituant dont la vitesse de dissolution décroît entre 15 et 50° C (voir fig. 11, 12, 13, 14, 15) entraîne une augmentation du temps de prise.

### 3° Ciment artificiel.

Les constituants principaux du ciment artificiel : le silicate tricalcique et le silicate bicalcique  $\beta$  voient leur

vitesse de réaction augmenter considérablement avec la température, ce qui explique la diminution des temps de prise. D'autre part, aucune décomposition n'est à craindre puisque ce sont les mêmes hydrates qui prennent naissance entre 15 et 100° C.

Les petites chutes de résistance que l'on observe parfois, sont dues certainement à l'aluminate tricalcique qui ne doit pas exister en trop grande proportion dans les ciments destinés à des travaux en prise à des températures élevées. De même une trop grande proportion d'aluminoferrite peut jouer le rôle indiqué à propos des ciments à prise rapide.

L'augmentation de la limite de décomposition du silicate monocalcique hydraté en fonction de la température, indique que l'hydrolyse par les eaux pures sera d'autant plus intense que la température sera plus élevée. D'autre part, la précipitation de silice gélatineuse qui a lieu à toutes les températures, doit compléter le processus de carbonatation de la chaux libre, comme retardateur de l'attaque.

## BIBLIOGRAPHIE

1. ASSARSON. — Reactions of aluminous cements with Water. *Sym. on the Chem. of Cements*. Stockholm, 1938.
2. BESSEY. — The calcium aluminates and silicates hydrates. *Sym. on the Chem. of Cements*. Stockholm, 1938.
3. BIJLS et CAMPUS. — Les effets des basses températures sur la prise et le durcissement des bétons. *Annales Trav. Pub. de Belgique*. Bruxelles, 1937.
4. BOGUE et LERCH. — Hydration of portland cement compounds. *Port. Cem. Ass. Fell. at the Nat. Bur. of Standards*, n° 27, 1934.
5. BOGUE. — Compounds in portland cement. *Nat. Bur. of Standards*, n° 31, 1935.
6. BOGUE. — Calculation of compounds in portland cement. *Nat. Bur. of Standards*, n° 21, 1929.
7. BOGUE. — Constitution of portland cement clinker. *Symp. on the Chem. of Cements*. Stockholm, 1938.
8. BOLOMEY. — Notes sur le ciment alumineux. *Chimie et Industrie*, 1926, 15 (5), 795.
9. BROCARD. — Hydratation de l'aluminoferrite tétracalcique. *C. R.*, 22 nov. 1946.
10. BROWMILLER. — The structure of the glassy phase in portland cement. *Port. Cem. Ass. Fell. at the Nat. Bur. of Standards*, n° 35, 1938.
11. BROWMILLER et BOGUE. — The X-ray method applied to a study of the constitution of portland cement. *Port. Cem. Ass. Fell. at the Nat. Bur. of Standards*, n° 24, 1930.
12. BROWMILLER. — The microscopic structure of hydrated portland cement. *Jour. of Am. Conc. Inst.*, vol. 14, n° 3, 1943.
13. BÜSSEM. — X-rays and cement chemistry. *Symp. on the Chem. of Cements*. Stockholm, 1938.
14. CANDLOT. — Notes sur la prise et le durcissement des mortiers de ciment portland. Boulogne-sur-Mer, 1888.
15. CHASSEVENT. — La prise des ciments. *Rev. Mat. Const.*, 1936.
16. CHASSEVENT. — Sur la formation de composés définis cristallisés au début du durcissement des ciments siliceux. *C. R.*, 1934, 199, 673.
17. CIRILLI. — I ferriti di calcio idrati, e i complessi che dal ferrito tricalcico prendano origine per associazione con differenti sali di calcio. *Ricerca Scientifica*, XXI, 1943.
18. CIRILLI. — Sul sistema  $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{H}_2\text{O}$ . *Ricerca Scientifica*, n° 11, 1939.
19. COUILLAUD. — Recherches sur l'évolution des ciments à différentes températures. (Thèse de doctorat, 1945.)
20. DAVEY. — Influence of temperature upon the strength development of concrete. *Building Research*, 14, 1933.
21. EIGER. — Détermination du degré d'hydratation des ciments. *Rev. Mat. Const.*, 1937.
22. FERRARI. — Azione del chlorure e del solfato di calcio sulla presa e sull'indurimento del portland. *Cong. Naz. di Chim.*
23. FLAJARD. — La prise du ciment alumineux. *Le Ciment*, 1925, 30 (6), 329.
24. FLINT, MC MURDIE et WELLS. — Formation of hydrated calcium silicates at elevated temperatures and pressures. *Nat. Bur. of Standards*, n° 21, 1938.
25. FLINT, MC MURDIE et WELLS. — Hydrothermal and X-Ray studies of the garnet — hydrogarnet series and the relationship of the series to hydration products of portland cement. *Nat. Bur. of Standards*, n° 26, 1941.
26. FORSEN. — Die chemie der portlandzementes in komplexchemister darstellung, *Zement* 6, 7, 1933.
27. FORET. — Recherches sur les combinaisons entre les sels de calcium et les aluminates de calcium. (Thèse de doctorat, Hermann, 1935.)
28. FORET. — Synthèse sous pression des silicates monocalciques hydratés. *C. R.*, 1936, 203, 11 (80).
29. FORET. — Synthèse sous pression des silicates de calcium hydratés. *C. R.*, 1937, 204, 977.
30. GUINIER. — Radiocristallographie. Dunod, 1945.
31. HEDIN. — Chemical processes in the hardening of portland cement. (Thèse de doctorat, Stockholm, 1945.)
32. JACQUEMIN. — Recherches sur l'hydratation des liants hydrauliques. (Thèse de doctorat, Liège, 1944.)
33. JOLIBOIS et CHASSEVENT. — Sur les réactions entre la silice colloïdale et la chaux. *C. R.*, 188, 452 (1929).
34. LAFUMA. — Liants hydrauliques. Dunod, 1942.
35. LAFUMA. — Recherches sur les aluminates de calcium. Vuibert, 1932.
36. LAFUMA. — Étude critique de quelques travaux récents sur l'hydratation des aluminates de calcium. *Rev. des Mat. de Const.*, n° 267, 268, 1932.
37. LAFUMA. — Sur l'évolution des aluminates de calcium hydratés. *C. R.*, 196, 167 (1933).
38. LAFUMA. — Le durcissement des ciments. Centre de perfectionnement technique, 1944.
39. LAFUMA. — Condition de la prise, du durcissement et de la conservation des ciments alumineux. *Ass. Franç. pour l'essai des matériaux*, 1934.
40. LAFUMA. — Zéolites et liants hydrauliques. *Rev. des Mat. de Const.*, 1931.
41. LAFUMA. — La physico-chimie du béton. *Inst. du Bâtiment et des Trav. Publics*, série F, n° 26.
42. LEA. — The effect of temperature on high-alumina cement. *Jour. Soc. of Chem. Ind.*, janv. 1940.
43. LE CHATELIER. — Recherches expérimentales sur la constitution des mortiers hydrauliques. Dunod, 1904.
44. LE CHATELIER. — La silice et les silicates. Hermann.
45. LE CHATELIER. — Sur les lois de la dissolution. *C. R.*, t. C, 50, 1885.
46. LE CHATELIER. — Sur la loi générale de solubilité des corps normaux. *C. R.*, t. CXVIII, 638, 1894.

47. LEDUC. — Contribution à l'étude des aluminates de calcium hydratés. (Thèse de doctorat, 1934.)
48. LEFOL. — Sur Phydration des aluminates, des sels doubles, du silicate et du sulfate de calcium. (Thèse de doctorat, 1937.)
49. LERCH. — Effect of glass content upon the heat of hydration of portland cement. *Bur. of Standards*, n° 36, 1938.
50. LERCH. — Approximate glass content of commercial portland cement clinker. *Bur. of Standards*, n° 32, 1938.
51. LERCH et BROWMILLER. — Method for approximating the glass content in portland cement. *Bur. of Standards*, n° 30, 1937.
52. LERCH. — The influence of gypsum on the hydration and properties of portland cement pastes. *Res. Lab. of Port. Cem. Ass.*, 12, 1946.
53. MICHAELIS. — Mode de durcissement des liants hydrauliques calcaires. *Rev. Mat. Const.*, 52-53, 1909.
54. NORTH. — Action de l'eau sur les aluminates de calcium. (Thèse de doctorat, 1909.)
55. PHILLIPS et KLEIN. — Hydration of portland cement. *Bur. of Standards*, n° 43, 1914.
56. RENGADE. — Liants hydrauliques dans Pascal. *Traité de Chimie minérale*, t. VII.
57. RENGADE. — Les ciments spéciaux à durcissement rapide. *Rev. Génie militaire*, t. LIV, 1924.
58. SCHLÄPFER. — Effect of water on portland cement. *Symp. on the Chem. of Cements*. Stockholm, 1938.
59. SÉAILLES. — Notes sur les effets de la température sur les ciments alumineux. XIV<sup>e</sup> Congrès de Chimie industrielle, 54, 1934.
60. SÉAILLES. — Quelques observations à propos des ciments alumineux. XV<sup>e</sup> Congrès de Chimie industrielle, 86, 1935.
61. SLIEPCEVICH, GILDART et KATZ. — Crystals from portland cement hydration. *Ind. and eng. Chemistry*, vol. 35, n° 11.
62. SUNDIUS. — The mineral content of aluminous cement. *Sym. on the Chem. of Cements*. Stockholm, 1938.
63. TAVASCI. — Melted cement containing iron. *Sym. on the Chem. of Cements*. Stockholm, 1938.
64. THOMAS et DAVEY. — Effect of temperature on the setting time of cements, and on the strength of cements mortars concretes. *Building Research*, 13, 1929.
65. THORVALDSON. — Portland cement and hydrothermal reactions. *Symp. on the Chem. of Cements*. Stockholm, 1938.
66. THORVALDSON, GRACE et VIGFUSSON. — The hydration of the aluminates of calcium. *Nat. Res. Coun. of Canada*, 1929.
67. THORVALDSON et KEEVIL. — The hydration of dicalcium silicate and tricalcium silicate. *Nat. Res. Coun. of Canada*, 1936.
68. TRAVERS et SCHENOUTKA. — Étude sur les aluminates de calcium hydratés. *Annales de Chimie et de Physique*, mars 1930.
69. VIGFUSSON, BATES et THORVALDSON. — Hydrothermal Synthesis of calcium hydrosilicates. *Nat. Res. Coun. of Canada*, 1934.
70. WELLS, CLARKE, Mc MURDIE. — Study of the system  $\text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{H}_2\text{O}$  at temperatures of 21° C and 90° C. *Nat. Bur. of Standards*, 1944.
71. WELLS. — Reaction of water on calcium aluminates. *Nat. Bur. of Standards*, n° 34, 1928.



## DEUXIÈME THÈSE

---

**Propositions données par la Faculté**

**Vu et approuvé :**

*Paris, le 17 Octobre 1947.*

**Le Doyen de la Faculté des Sciences,  
Jean CABANNES.**

**Vu  
et permis d'imprimer :  
Le Recteur de l'Académie  
de Paris,  
J. SARRAIHL.**



## DEUXIÈME THÈSE

---

Propositions données par la Faculté

**Vu et approuvé :**

*Paris, le 17 Octobre 1947.*

**Le Doyen de la Faculté des Sciences,  
Jean CABANNES.**

**Vu**

**et permis d'imprimer :**

**Le Recteur de l'Académie  
de Paris,**

**J. SARRAIHL.**



IMPRIMERIE  
ARRAULT ET C<sup>ie</sup>  
== TOURS ==